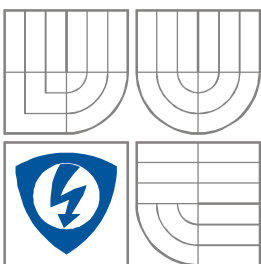


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA ELEKTROTECHNIKY A KOMUNIKAČNÍCH  
TECHNologiÍ

ÚSTAV MIKROELEKTRONIKY

FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING AND COMMUNICATION  
DEPARTMENT OF MICROELECTRONICS

# NANOSTRUKTUROVANÉ POVRCHY PRO ELEKTROCHEMICKOU DETEKCI

NANOSTRUCTURED SURFACES FOR ELECTROCHEMICAL DETECTION

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

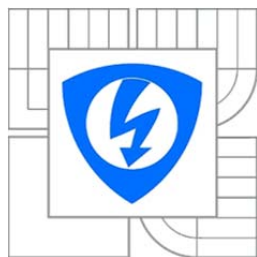
Bc. Matej Dzuro

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Jana Drbohlavová, PhD.

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ  
TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta elektrotechniky  
a komunikačních technologií

Ústav mikroelektroniky

# Diplomová práce

magisterský navazující studijní obor  
**Mikroelektronika**

**Student:** Bc. Matej Dzuro

**ID:** 125411

**Ročník:** 2

**Akademický rok:** 2013/2014

## NÁZEV TÉMATU:

**Nanostrukturované povrchy pro elektrochemickou detekci**

## POKYNY PRO VYPRACOVÁNÍ:

1. Vypracujte literární rešerši na využití kovových nanostrukturovaných polí jako elektrody, případně v elektrochemických senzorech a biosenzorech.
2. Diskutujte vliv podmínek přípravy na tvar, velikost a stabilitu nanostruktur a vyberte vhodné parametry pro reálné experimenty.
3. Proveďte laboratorní přípravu polí kovových nanostruktur a realizujte konstrukci elektrody.
4. Analyzujte chemické a fyzikální parametry vyrobených nanostruktur, jejich stabilitu a reprodukovatelnost přípravy. Dále proveďte charakterizaci detekčních vlastností elektrody na jednoduchém analytu.
5. Podrobně diskutujte výsledky a porovnejte je s publikovanými daty. Zjištěná fakta shrňte do závěru.
6. Naznačte směry dalšího výzkumu v dané oblasti s ohledem na Vaši diplomovou práci.

## DOPORUČENÁ LITERATURA:

- [1] ZHANG, N. et al. Plasmonic metal nanostructure array by glancing angle deposition for biosensing application. *Sensors and Actuators B-Chemical*. 2013, vol. 183, p. 310-318.
- [2] XU, K. et al. Pt nanoparticles modified Au nanowire array for amperometric and potentiometric detection of glucose. *Journal of Solid State Electrochemistry*. 2013, vol. 17, no. 9, p. 2381-2389.
- [3] SHEN, Y. et al. Plasmonic gold mushroom arrays with refractive index sensing figures of merit approaching the theoretical limit. *Nature Communications*. 2013, vol. 4, Article Number: 2381.

**Termín zadání:** 10.2.2014

**Termín odevzdání:** 29.5.2014

**Vedoucí práce:** Ing. Jana Drbohlavová, Ph.D.

**Konzultanti diplomové práce:**

**prof. Ing. Vladislav Musil, CSc.**  
*Předseda oborové rady*

## Abstrakt:

Práca sa zaoberá problematikou prípravy zlatých nanoštruktúr pre využitie v elektrochemických senzoroach alebo biosenzoroach, metódami ich charakterizácie a ich výrobou. Dôraz sa kladie na metódu galvanickej depozície zlata cez nanoporéznu masku a na štúdium vplyvu výrobných podmienok na fyzikálne, hlavne elektrické a topologické vlastnosti nanoštruktúr. Ďalej sa sleduje celková funkcia a citlivosť zlatej nanoštruktúrovanej elektródy.

## Abstract:

This work deals with the preparation of gold nanostructures for future usage in electrochemical sensors and biosensors, methods for their characterization and production. The emphasis is focused on the template-based electrodeposition method of gold and on study of the effect of manufacturing conditions on physical properties, mainly electrical and topological of nanostructures. Thesis is focused also on overall function and sensitivity of the gold nanostructured electrode.

## Kľúčové slová:

nanoštruktúry, galvanická depozícia, šablóna, anodizácia, nanotyčinky, elektrochemická impedančná spektroskopia, cyklická voltametria, biosenzor

## Keywords:

nanostructures, galvanic deposition, template, anodization, nanorods, electrochemical impedance spectroscopy, cyclic voltammetry, biosensor

## Bibliografická citácia:

DZURO, M. Nanostrukturované povrchy pro elektrochemickou detekci . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 2014. 63 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Jana Drbohlavová, Ph.D.



## Prehlásenie:

Prehlasujem, že svoju diplomovú prácu na tému „Nanoštruktúrované povrchy pre elektrochemickú detekciu“ som vypracoval samostatne pod vedením vedúcej diplomovej práce a s použitím odbornej literatúry a ďalších informačných zdrojov, ktoré sú všetky citované v práci a uvedené v zozname literatúry na konci práce.

Ako autor uvedenej diplomovej práce ďalej prehlasujem, že v súvislosti s vytvorením tohto projektu som neporušil autorské práva tretích osôb a nezasiahol som nedovoleným spôsobom do cudzích autorských práv osobnostných a som si plne vedomý následkov porušení ustanovení § 11 a nasledujúcich autorského zákona č. 121/2000 Sb., vrátane možných trestnoprávných dôsledkov vyplývajúcich z ustanovení § 152 trestného zákona č. 140/1961 Sb.

V Brne dňa 29. mája 2013

.....

podpis autora

## PodĎakovanie:

Týmto by som chcel poďakovať vedúcej mojej diplomovej práce Ing. Jane Drbohlavovej, Ph.D. za metodické a cielené orientované vedenie, ochotu, cenné odborné rady, pripomienky a návrhy pri spracovaní práce, členom tímu LabSensNano za vytvorenie priateľského prostredia, odborné rady, podnetné konzultácie a pomoc pri realizovaní experimentov. Ďalej by som chcel poďakovať Mgr. Monike Herceckovej za obetavú pomoc pri revízii práce do finálnej podoby. PodĎakovanie patrí aj všetkým mojim priateľom.

Najväčšia vďaka patrí mojej rodine za podporu počas celej doby štúdia.

V Brne dňa 29. mája 2013

.....

podpis autora

Experimentálna časť tejto diplomovej práce bola realizovaná na výskumnej  
infraštruktúre vybudovanej v rámci projektu CZ.1.05/2.1.00/03.0072  
**Centrum senzorických, informačních a komunikačních systémů (SIX)**  
operačního programu Výzkum a vývoj pro inovace.

# OBSAH

Úvod .....	1
1 Nanoštruktúry a ich použitie v senzoch .....	2
1.1 Nanotyčinky .....	3
1.2 Nanotrubky .....	5
1.3 Nanobodky .....	6
2 Výroba nanoštruktúrovaných povrchov .....	8
2.1 Metóda galvanickej depozície cez nanoporéznu masku .....	8
2.1.1 Príprava tenkých vrstiev hliníka pre výrobu šablóny .....	9
2.1.2 Príprava AAO .....	10
2.1.3 Vplyv podmienok prípravy nanoštruktúr na ich tvar a veľkosť .....	12
2.1.4 Leptanie AAO šablóny .....	14
2.2 Iné metódy prípravy nanoštruktúr pomocou nanoporéznej šablóny .....	14
2.2.1 Depozícia bez elektrického prúdu .....	14
2.2.2 Chemická polymerizácia .....	14
2.2.3 Chemická depozícia z plynnej fázy .....	14
2.2.4 Sol-Gel depozícia .....	15
3 Charakterizácia nanoštruktúrovaných povrchov .....	17
3.1 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM) .....	17
3.2 3D laserový skenovací mikroskop .....	18
3.3 Elektrochemická impedančná spektroskopia .....	19
3.4 Cyklická voltametria .....	23
4 Experimentálna časť .....	28
4.1 Pracovisko a použitý materiál .....	28
4.2 Výroba nanoštruktúr pomocou AAO šablóny vyrobenej z Al fólie .....	29
4.2.1 Príprava AAO šablóny .....	29
4.2.2 Vytvorenie vodivej vrstvy pre depozíciu nanoštruktúr a spevnenie vzorky <sup>32</sup> .....	
4.2.3 Depozícia zlata do pripravenej AAO šablóny .....	33
4.3 Výroba nanoštruktúr na pevnom substráte .....	34

4.4	Charakterizácia fyzikálnych vlastností nanoštruktúr .....	36
5	Výsledky a diskusia.....	37
5.1	Nanotyčinky vyrobené pomocou AAO šablóny pripravenej z Al fólie ....	37
5.1.1	Príprava AAO šablóny .....	37
5.1.2	Vytvorenie vodivej vrstvy pre depozíciu nanoštruktúr a depozícia zlata do pripravenej AAO šablóny .....	41
5.2	Nanoštruktúry vyrobené na pevnom substráte.....	44
5.3	Elektrochemická charakterizácia vyrobených nanoštruktúrovaných elektród .....	48
5.3.1	Elektrochemická impedančná spektroskopia .....	48
5.3.2	Cyklická voltametria .....	51
	Záver .....	55
	Zoznam použitých symbolov a skratiek.....	57
	Použitá literatúra .....	59

# Úvod

Vďaka svojim unikátnym fyzikálnym vlastnostiam sú nanomateriály obsahom nespočetných výskumov ich využitia v optoelektronike, mikroelektronických zariadeniach a hlavne v senzoch, kde majú vysoký potenciál v použití pri chemickej analýze, v biosenzoch a medicíne. Aktuálne výskumy mikrosenzorov sa zaoberajú primárne novými postupmi ako zvýšiť citlivosť a zároveň znížiť rozmery senzorov za nízku cenu. Nanočastice a nanoštruktúrované povrchy sú pre toto využitie ideálne.

Pri výrobe elektród sú veľmi dôležité náklady. Snaha o šetrenie môže viesť k vyhýbaniu sa drahým kovom ako napríklad platina alebo zlato, pretože na vytvorenie dnes používaných komerčne dostupných elektród je potrebné ich veľké množstvo. Avšak pokiaľ je elektróda vyrobená z lacného základného materiálu, na jej modifikáciu nanočasticami z drahých kovov je potrebné len ich malé množstvo, čo znižuje náklady na výrobu. Toto navyše vedie k zväčšeniu plochy elektród, zvýšeniu ich citlivosti a zlepšenie detekčného limitu.

Existuje značné množstvo technológií výroby nanoštruktúr. Jedna z najpoužívanějších v dnešnej dobe je galvanická depozícia kovov na elektródu cez nanoporéznu šablónu. Kovy sú elektrochemicky nadeponované do priechodných nanopórov šablóny umiestnenej na základnom vodivom materiáli (elektróde, ktorá má byť modifikovaná nanoštruktúrami) - vid' **kapitola 2.1**. Táto metóda je spoľahlivá, presná, na realizáciu jednoduchšia, menej časovo náročná a lacnejšia ako epitaxné alebo litografické metódy vytvárania nanoštruktúrovaných povrchov.

Cieľom diplomovej práce je pripraviť a charakterizovať zlaté nanoštruktúrované elektródy vhodné pre využitie v elektrochemických senzoch, či biosenzoch a ich charakterizácia. Základom je podrobné naštudovanie technológie výroby nanoštruktúrovaných povrchov nelitografickými metódami. Hlavný dôraz je kladený na metódu galvanickej depozície cez nanoporéznu šablónu podrobne, ktorá je podrobne rozpracovaná v **kapitole 2.1**.

Zlaté nanoštruktúrované elektródy budú pripravené dvoma spôsobmi. Cieľom prvého spôsobu je vyrobenie elektródy modifikovanej dlhými zlatými nanodrôtmami elektrochemickou depozíciou zlata do hrubej nanoporéznej šablóny. Tomuto spôsobu výroby sa venuje **kapitola 4.2**. Pomocou druhého prístupu, bližšie popísaného v **kapitole 4.3** bude príprava elektródy prebiehať pomocou depozície kratších nanotyčín do tenkých nanoporéznych šablón.

Záverom boli vyrobené nanoštruktúrované elektródy charakterizované pomocou SEM mikroskopu, elektrochemickej impedančnej spektroskopie a cyklickej voltametrie. Zhrnutiu a diskusii k výsledkom sa venuje **kapitola 5**.

# 1 Nanoštruktúry a ich použitie v senzoroch

Rôzne definície nanoštruktúr sa zhodujú v tom, že táto by mala mať rozmer aspoň v jednom smere v rozpätí 1–100 nm. Nosiče elektrického náboja ako elektróny alebo diery nie sú schopné voľného pohybu v takýchto rozmeroch. Rozlišujeme nasledujúce nanoštruktúry:

- **2D nanoštruktúry:** jeden rozmer je v nanometroch, nosiče náboja sú schopné 2D pohybu (tenká nanovrstva, nanopovlak)
- **1D nanoštruktúry:** rozmery v merítke nanometrov sú v dvoch smeroch, nosiče náboja sa tu môžu voľne pohybovať len v jednom smere (nanotyčinky, nanotrubičky, nanodrôty atď.)
- **0D nanoštruktúry:** rozmery nanočastíc sú vo všetkých troch smeroch nanometrové, v ktorých je voľný pohyb nosičov elektrického náboja úplne obmedzený (nanobodky, kvantové bodky)

Toto rozdelenie je vidieť na **Obr. 1.1**. Nanoštruktúry teda môžeme veľkostne zaradiť medzi molekuly a bunky [1-3].

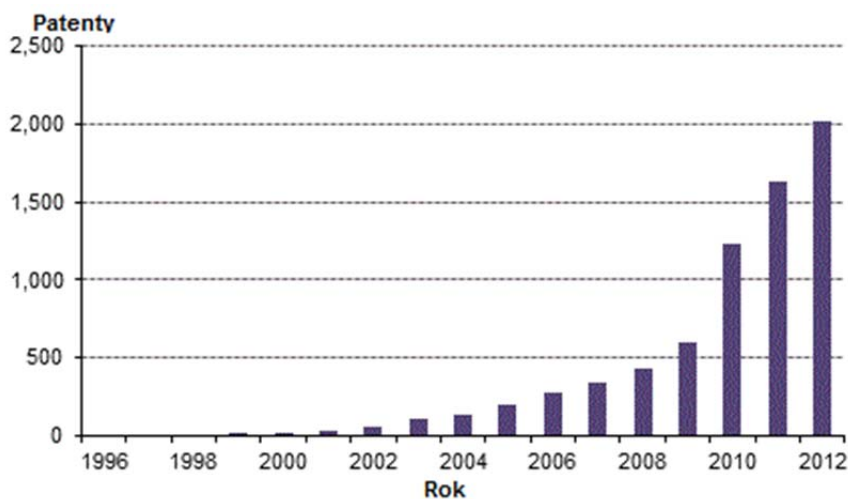


**Obr. 1.1:** Rozdelenie nanoštruktúr podľa veľkosti [1].

Individuálne nanoštruktúry zahŕňajú kvantové bodky, nanokryštály, nanodrôty alebo nanotrubičky. Ich skupiny vytvárajú polia, zostavy alebo supermriežky. Fyzikálne a chemické vlastnosti nanomateriálov sa podstatne líšia od kompaktných materiálov rovnakého zloženia. Jedinečnosť štrukturálnych charakteristík, energií, reakcií, dynamiky a chémie nanoštruktúr tvorí základ výskumov nanovied. Vhodná kontrola vlastností nanoštruktúr často vedie k novým zariadeniam a technológiám [2,3].

V posledných rokoch sa veľká časť vývoja senzorov koncentrovala na modifikáciu ich elektród rôznymi nanoštruktúrami ako napríklad nanotyčinky, nanotrubičky, alebo nanobodky [4]. Na **Obr. 1.2** je zobrazený vzrastajúci trend záujmu o

nanočastice, konkrétne ide o počet publikovaných patentov obsahujúcich slová "gold" (z angl. zlato) a "nanoparticles" (z angl. nanočastice).



**Obr. 1.2: Počet publikovaných patentov obsahujúcich slová "gold" a "nanoparticles" v posledných rokoch [5].**

Nanoštruktúry vyrobené pomocou metódy elektrochemickej depozície do nanoporéznej šablóny môžu byť použité na modifikáciu povrchu senzoru pre zvýšenie jeho citlivosti alebo môžu vytvoriť pole nanosenzorov. Tieto nanoštruktúry môžeme tiež funkcionalizovať rôznymi biomolekulami so špecifickou citlivosťou a použiť ich na konštrukciu prevodníka rozpoznávania biomolekúl. Možnosť využitia nanoštruktúrovaných povrchov ako senzorov ich robí veľmi atraktívnymi kandidátmi pre potenciálne aplikácie hlavne pri chemickej analýze, v medicíne či biosenzoroch. Ďalšie známe uplatnenia zahŕňajú elektronické a optoelektronické zariadenia ako napríklad solárne články citlivé na farbu, LED diódy a iné [6].

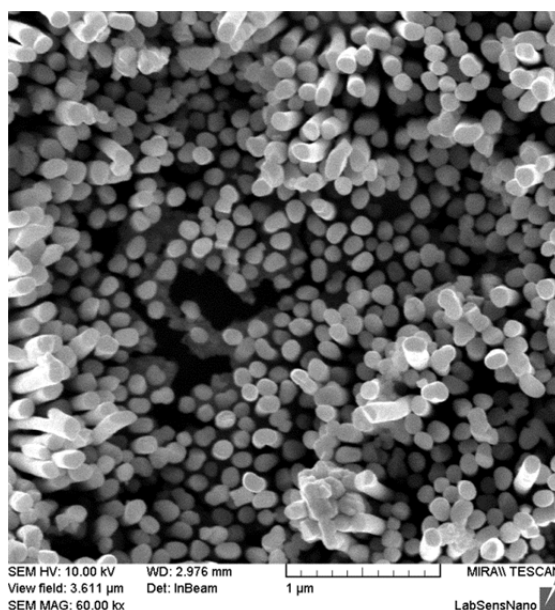
Na výrobu nanoštruktúr sa používa široká škála materiálov od polovodivých oxidov, selenidov, teluridov až po čisté kovy ako nikel, zlato alebo paládium. Zlato je jedným z najčastejšie využívaných kovov na modifikáciu elektród senzorov nanočasticami. Je mäkké, ale legovaním môže zvýšiť svoju tvrdosť. Vzduch a väčšina oxidačných a redukčných činidiel na neho nemá efekt a je dobrým vodičom tepla a elektriny. Ploché zlaté elektródy sa využívajú na elektrochemickú detekciu kovových iónov ako  $\text{Cr}^{6+}$  a  $\text{Cr}^{3+}$  [7,8], aminokyselín a iných organických zlúčenín [4]. Ukázalo sa, že zlato je slabým katalyzátorom oxidácie aj redukcie peroxidu vodíka. Avšak v podobe nanoštruktúr má pri týchto reakciách oveľa lepšie katalytické schopnosti práve pre ich vysoký pomer reaktívneho povrchu k objemu (z angl. surface area to volume ratio) [4].

### **1.1 Nanotyčinky**

Polia metalických a magnetických nanotyčínok a nanodrôtov sú veľmi atraktívne pre ich potenciálne aplikácie pri snímaní žiarenia a magnetického poľa, povrchovo zosilnenú Ramanovu spektroskopiu, rovnako ako pre základné štúdie nanomagnetizmu. Elektrochemickou depozíciou do nanoporéznej šablóny z oxidu hlinitého

(z angl. Anodized Aluminium Oxide, ďalej len AAO šablóna) je možné lacno a efektívne vytvoriť vysoko usporiadané polia kovových nanodrôtov pre všetky vyššie spomenuté účely. Je to nízkonákladová a vysokovýnosná technika pre výrobu veľkých matíc nanotyčínok a nanovláken. Elektrodepozíciou bolo pripravených množstvo kovových nanotyčínok a nanodrôtov z prvkov ako nikel [9], kobalt [10], meď [11], striebro [12] alebo zlato [9]. Ich priemery sa pohybujú v rozmedzí od 10 nm do 200 nm. Samousporiadané polia nanotyčínok majú veľmi sľubné využitie taktiež v aplikáciách, kde je potrebný veľký aktívny povrch elektródy – senzory a biosenzory [6,13].

V roku 2011 Burgemann a kol. prezentovali pole mikroelektrod modifikovaných zlatými nanotyčinkami, ktoré bolo určené na mimobunkový záznam signálu pochádzajúceho z elektrogénnych buniek. Tieto nanotyčinky boli vyrobené metódou depozície cez nanoporéznu šablónu, podobne ako tie na **Obr. 1.3**. Takto vytvorené nanotyčinky mali priemer 60 nm a výšku 300–400 nm, takže zaistili väčší povrch elektródy, čo viedlo k zníženiu impedancie v porovnaní s plochou zlatou elektródou. Vďaka veľkej ploche povrchu sa elektródy upravené nanotyčinkami začali testovať a používať aj na elektrochemické aplikácie. Schropper a spol. vykonali sériu štúdií procesov odohrávajúcich sa na elektrochemicky aktívnom povrchu zlatých nanotyčínok vyrobených taktiež metódou depozície do nanoporéznej šablóny [14,15].



**Obr. 1.3:** Snímok vytvorený na SEM mikroskope zobrazujúci zlaté nanotyčinky pripravené galvanickou depozíciou do AAO šablóny [16].

V systémoch neurálnej protetiky je pre udržanie kvality signálu dôležité nízkoimpedančné rozhranie medzi elektródou a tkanivom. Zhou a kol. použili jednoduchú metódu zvýšenia efektívneho povrchu plochých elektrod tým, že ich modifikovali zlatými nanotyčinkami. Na prípravu takto modifikovaných flexibilných tenkovrstvých mikroelektrod použili metódu fotolitografie skombinovanú s naparo-

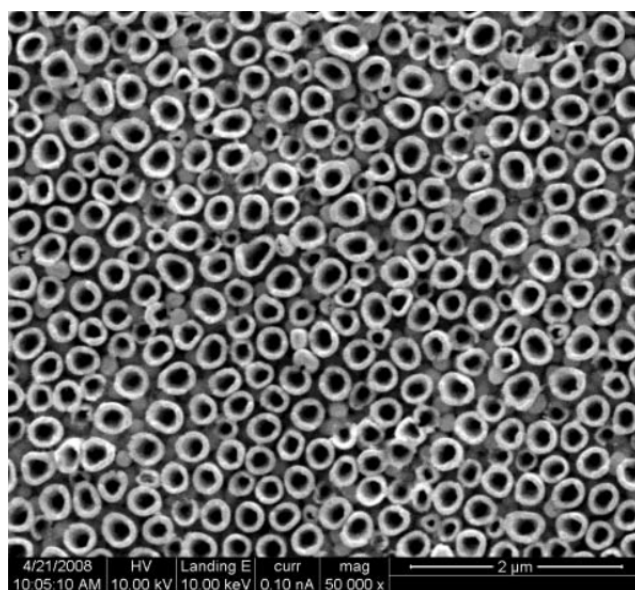


vaním pomocou elektrónového zväzku do lokálne umiestnenej AAO šablóny. Tieto elektródy mali približne 25-krát nižšiu impedanciu ako pôvodné ploché elektródy [17].

## 1.2 Nanotrubky

Homogénne polia vysoko usporiadaných nanotrubiek je možné pripraviť elektrochemickou depozíciou kovových iónov do AAO šablóny. Typ výslednej štruktúry je daný špecifickými podmienkami, pri ktorých nanoštruktúry vznikajú. Pravdepodobnosť vzniku nanotrubiek rastie so zväčšujúcim sa priemerom pórov AAO šablóny a závisí taktiež od kyslosti použitého elektrolytu. Pri nízkych hodnotách pH vznikajú nanotyčinky, naopak pri vysokom pH sa vytvoria nanotrubky. Medzi najpoužívanéjšie materiály na výrobu kovových nanotrubiek patrí nikel, zlato, paládium a striebro [18].

Nanotrubkové membrány, ako napríklad tá na **Obr. 1.4**, sú veľmi zaujímavé z hľadiska aplikácií ako sú detekcia chemických a biologických látok, podávanie liekov, katalýza alebo separácia a čistenie biomolekúl založené na ich veľkosti. Napríklad Yu a kol. kontrolovaním vnútorných priemerov nanotyčínok ukázali, že nanotrubkové membrány vykazujú dobrú selektivitu pre separáciu proteínov na základe veľkosti molekuly [19].

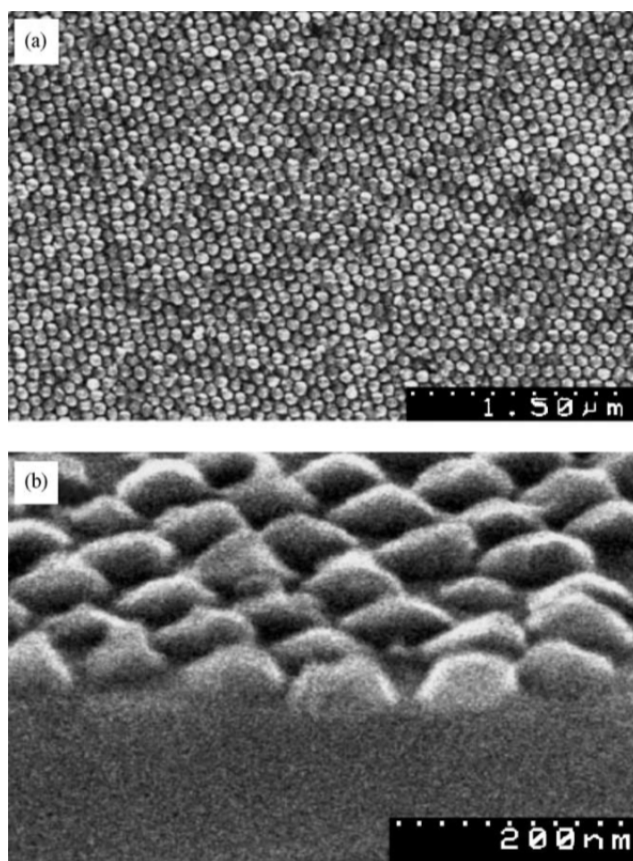


**Obr. 1.4:** SEM snímok zlatých nanotrubiek vytvorených galvanickou depozíciou [20].

Veľa štúdií zaoberajúcich sa vytvorením usporiadaného poľa nanotrubiek používa aj  $\text{TiO}_2$ , keďže tento materiál je veľmi atraktívny pre použitie v batériách, senzoroch plynu, fotokatalytických aplikáciách a pod. Wang a kol. pripravili pomocou elektrochemickej anodizácie pole  $\text{TiO}_2$  nanotyčínok, ktoré následne dopovali dusíkom s cieľom vytvoriť senzor relatívnej vlhkosti. Tieto senzory určujú vlhkosť rezistívne a kapacitne v rozmedzí 11,3–93,6 %. Allam a kol. vytvorili hybridný systém zložený z bakteriorhodopsinu a poľa  $\text{TiO}_2$  nanotrubiek, ktorý je možné použiť na fotoelektrochemické štiepenie vody [6,21,22].

### 1.3 Nanobodky

Na kontrolované umiestnenie kovových nanobodiek na substrát je možné použiť technológiu litografie pomocou elektrónového zväzku. Dnešné litografické mikroskopy zvládnu vytvoriť tisíce nanobodiek s veľkou presnosťou. Avšak ak je ich potrebné vytvoriť miliardy, proces limitovaný zorným poľom a výkonom mikroskopu by zabral veľmi dlhý čas. Navyše vystavenie nanoštruktúr zväzku elektrónov môže dramaticky ovplyvniť ich rozmery, a tým pádom aj niektoré vlastnosti. Pomocou depozície kovov do AAO šablóny, ktorá musí byť prípade tvorby nanobodiek čo najtenšia - ideálne 3 až 5-krát vyššia ako je priemer nanopórov v nej - je možné vytvoriť miliardy homogénne usporiadaných nanobodiek v krátkom čase v niekoľkých krokoch. Využívajú sa rôzne druhy depozície kovov a polovodičov do šablóny od elektrochemickej depozície cez naparovanie pomocou iónového zväzku, alebo epitaxiu molekulárnych zväzkov (z angl. Molecular Beam Epitaxy, MBE). Príklad nanobodiek deponovaných metódou MBE do nanoporéznej šablóny je na **Obr. 1.5**. Schopnosť sformovať kovové nanobodky na substráte vedie k využitiu nanobodiek pri tvorbe nanotyčiniek pomocou leptania, kde sú nanobodky použité ako leptuodolná vrstva [6,13].

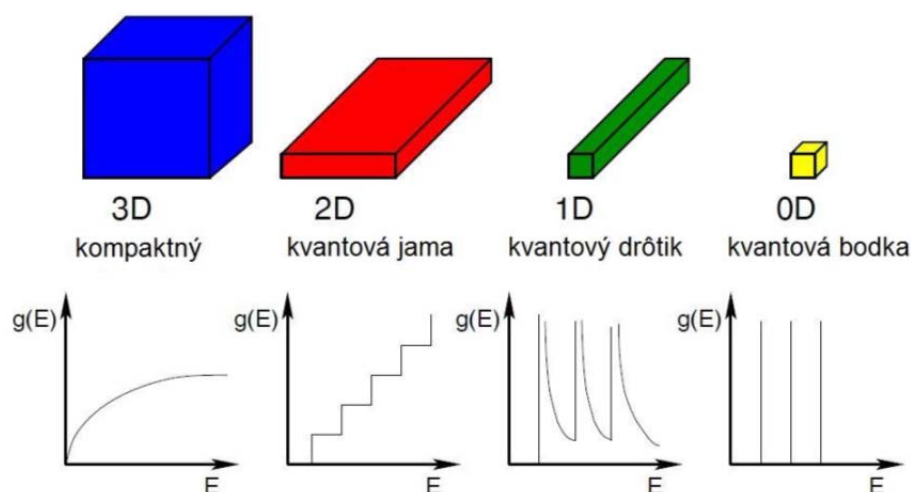


**Obr. 1.5: SEM obrázok poľa homogénne usporiadaných GaAs nanobodiek vytvorených MBE technológiou, a) pohľad zhora, b) pohľad z boku [13].**

Polia kruhových nanomagnetov tvorených magnetickými nanobodkami sú vyvíjané pre použitie v RAM pamätiach. Wang a kol. pripravili nanobodkové polia tvorené nitridom gália pre použitie vo vysoko efektívnych LED diódach [6,13].

Iná štúdia zisťuje efekty plazmónovej rezonancie indukovanej zlatými nanobodkami termálne deponovanými na aktívnom povrchu na výkon polymérnych slnečných článkov (Wang a kol.). Články modifikované zlatými nanobodkami mali o 15 % väčší výkon ako články bez zlatých nanobodiek [23].

Špeciálnym druhom kovových a polovodičových nanobodiek sú kvantové bodky. Sú to nanokryštály, u ktorých sa uplatňuje efekt kvantového obmedzenia, ktorého následkom je vznik fluorescence, kedy nanokryštály po excitácii žiarením z ultrafialovej či viditeľnej oblasti emitujú žiarenie rôznych farieb v závislosti od ich veľkosti, čo sa dá následne využiť napríklad u optických biosenzorov. Rozmery týchto nanokryštálov sú menšie ako Bohrov polomer excitónu u daného prvku, typicky niekoľko jednotiek až desiatok nanometrov. Ako sa kryštál pri týchto veľkostiach zmenšuje, hladiny energií sa od seba viac a viac separujú, a šírka zakázaného pásu sa zväčšuje, čo je možné vidieť na **Obr. 1.6**. To znamená, že kompaktný materiál a nanokryštálová štruktúra tvorená tým istým prvkom majú rozdielne optoelektronické vlastnosti výhradne na základe fyzických rozmerov [24].



**Obr. 1.6:** Funkcia hustoty stavov pre rôzne dimenzie [24].

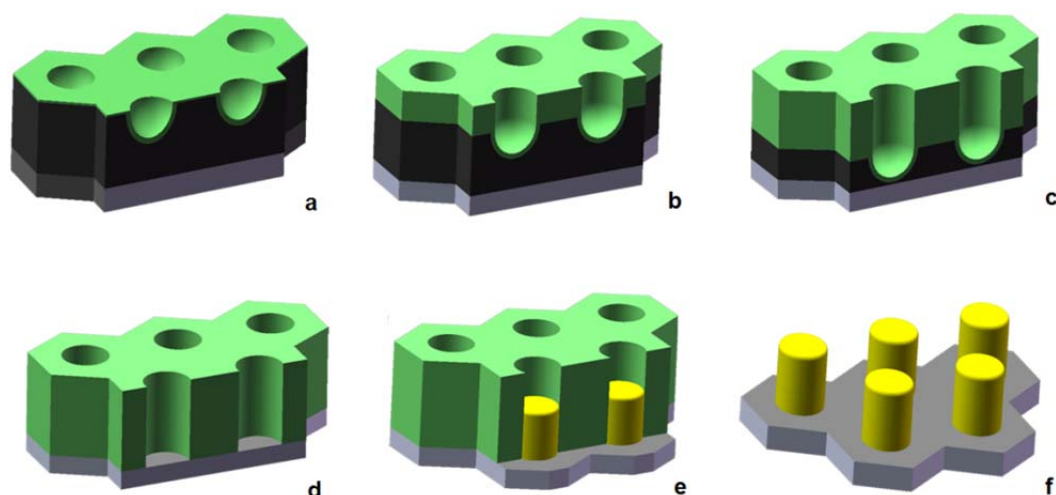
Práve táto schopnosť fluorescence kovových a polovodičových kvantových bodiek je obsahom mnohých výskumov. Kvantové bodky nachádzajú využitie v laseroch; prebiehajú výskumy ich použitia optických biosenzoroch pre detekciu biomolekúl (tu hlavne  $\text{TiO}_2$  a Au kvantové bodky, keďže ide o biokompatibilné materiály), v diódach, alebo fotovoltaiických článkoch [25,26].

## 2 Výroba nanoštruktúrovaných povrchov

Na výrobu nanoštruktúr bolo vyvinutých viacero technológií od litografie až po elektrochemické a chemické metódy. Táto práca sa zaoberá hlavne metódami, ktoré patria medzi najefektívnejšie pre produkciu polí nanoštruktúr použiteľných v elektrochemických senzoroach alebo biosenzoroach. Proces výroby nanoštruktúr zahŕňa aj prípravu materiálu obsahujúceho nanopóry, ktorý slúži ako porézna membrána. V závislosti na vlastnostiach materiálu a chémii stien pórov je potom možné vytvoriť plné nanotyčinky a nanodrôty alebo duté nanotrúbky. Tieto tzv. template-based metódy, teda metódy využívajúce určitú šablónu, majú niekoľko užitočných vlastností. Jednou z nich je možnosť vyrobiť rôzne druhy nanoštruktúr z rôznych materiálov ako vodivé polyméry, kovy (nikel, zlato, paládium), polovodiče (selenidy, teluridy), a iné. Pomocou litografických metód by bolo obtiažne vyrobiť napríklad nanodrôty o priemeroch približne 3 nm, čo sa naopak pomocou template-based technológie podarilo. Nanoštruktúry vytvorené v póroch z nich môžu byť uvoľnené (napríklad selektívnym odleptaním šablóny), čím vznikne štruktúra podobná kefe, kde nanoštruktúry vyčnievajú z povrchu [6,9,27].

### 2.1 Metóda galvanickej depozície cez nanoporéznu masku

Metóda galvanickej depozície cez nanoporéznu masku pozostáva z dvoch krokov. Celý proces je zobrazený na **Obr. 2.1**. Ako prvá je vytvorená nevodivá nanoporézna šablóna a následne je do jej pórov nadeponovaný kov. Veľkou výhodou tejto metódy je možnosť kontrolovať rozmery a priestorové rozloženie pórov v šablóne a takto vytvorených nanoštruktúr [9].



Obr. 2.1: Proces výroby nanoštruktúr metódou galvanickej depozície cez nanoporéznu masku: a) Hliníková vrstva a začiatok jej anodizácie; b,c) Rast pórov a tvorba nanoporéznej šablóny s bariérovou vrstvou; d) Nanoporézna šablóna s hexagonálne usporiadanými pórmi vytvorená anodizáciou Al vrstvy; e) Galvanická depozícia kovu do pórov a tvorba nanoštruktúr; f) Nanoštruktúry po odleptaní šablóny [6].

Typické materiály pre výrobu šablón sú polykarbonáty, hliník, alebo sľudové kryštály. S polykarbonátovými membránami sa manipuluje jednoduchšie ako s membránami z oxidu hlinitého, keďže nie sú tak krehké a zvládnu dlhšie pôsobenie prostredia s vyšším pH. Membrány z oxidu hlinitého sú teplotne a mechanicky stabilnejšie, a môžu byť vytvorené s hustou sieťou paralelných homogénnych pórov. Priemery pórov sú jednoducho nastaviteľné upravením výrobných podmienok (anodizačné napätie, použitý elektrolyt, teplota a iné) [9].

Po príprave šablóny je do pórov nadeponovaný kov. Kovové ióny sú pritiahnuté k vodivej vrstve pod pórmí a vyredukujú sa vo forme pevného kovu. Po odleptaní šablóny vo vhodnom roztoku získame čisté kovové nanoštruktúry nadeponované pevne na substráte. Ich rozloženie a rozmery sú dané vlastnosťami šablóny. Výška nanoštruktúr závisí od množstva vydeponovaného kovu [9].

Metódou galvanickej depozície cez nanoporéznu masku môže byť vyrobené množstvo druhov nanoštruktúr ako nanotyčinky, nanodrôty, nanotrubky alebo nanobodky. Použitím elektrolytu, ktorý obsahuje dva alebo viac druhov kovových iónov a zmenami priloženého napätia, resp. použitím viacerých elektrolytov, je možné vyrobiť aj nanoštruktúry zložené z viacerých prvkov – tzv. kompozitné nanoštruktúry [9] (napríklad Ni-W-TiO<sub>2</sub> kompozit [28]).

### **2.1.1 Príprava tenkých vrstiev hliníka pre výrobu šablóny**

Hliník, z ktorého sa šablóna vyrába, môže byť v podobe fólie alebo tenkej vrstvy deponovanej na vodivom substráte. Je niekoľko možností, ako deponovať tenkú homogénnu vrstvu hliníka na substrát. Medzi najlepšie patria *CVD* (z angl. *Chemical Vapour Deposition*) a *PVD* (z angl. *Physical Vapour Deposition*) techniky.

Chemická depozícia z plynnej fázy - CVD - zahŕňa prúdenie prekurzorových plynov do komory, kde sa nachádza vyhriaty objekt, na ktorý má byť nadeponovaný daný prvok. Pri kontakte plynu s objektom dochádza k rozkladu plynu a vzniká požadovaná tenká vrstva. Toto je sprevádzané vznikom vedľajších produktov, ktoré sú v komore nežiaduce, a tak sú z nej vypumpované spolu s nezreagovaným prekurzorom. Keďže táto technológia má veľa využití a je možné deponovať širokú škálu materiálov, existuje množstvo variant CVD. Môžu byť použité teplôtenské a studenôtenské reaktory, s alebo bez nosných plynov, pri teplotách od 200 do 1600 °C.

Medzi jedny z hlavných výhod CVD patrí konformná nadeponovaná vrstva, takže hrúbka tenkej vrstvy na stenách objektu je porovnateľná s hrúbkou na zlomoch. To znamená, že vrstva môže byť aplikovaná na zložité tvary dielov vrátane ich vnútorných otvorov a dier. Pre porovnanie, techniky fyzikálnej depozície z plynnej fázy – PVD, ako naprašovanie alebo naparovanie - potrebujú voľný priestor medzi zdrojom a upravovaným povrchom. Medzi ďalšie výhody patrí fakt, že sa často nevyžaduje tak vysoké vákuum ako u PVD. Naopak, jedna z najväčších nevýhod tejto technológie spočíva vo vlastnostiach prekurzorov. Ideálny prekurzor by mal byť volatilný pri

izbovej teplote, čo však pre väčšinu prvkov nie je obvyklé. Túto situáciu vyriešilo použitie kovovo-organických prekursorov. Prekursori ako aj vedľajšie produkty CVD môžu byť taktiež vysoko toxické, explozívne, alebo korozívne [29].

Pri PVD procesoch je materiál z pevného zdroja odstraňovaný vyparovaním alebo odprašovaním a transportovaný vo forme pary cez vákuum alebo nízkotlakové plynné prostredie na substrát, kde kondenzuje. PVD procesy sú používané na depozíciu vrstiev hrubých od jednotiek do tisícok nanometrov, ale môžu byť tiež použité pre tvorbu niekoľkovrstvových pokrytí, hrubých vrstiev a voľne stojacich štruktúr. Táto technológia zahŕňa viacero metód, akými možno vytvárať tenké vrstvy, medzi ktoré patria:

- **vákuové naparovanie**, pri ktorom je materiál zo zdroja odstraňovaný odparovaním použitím laseru, elektrónového zväzku, alebo oblúkového výboja. K substrátu sa odparený materiál dostane takmer bez kolízií s molekulami plynu, keďže vzdialenosť medzi substrátom a zdrojom by mala byť menšia ako stredná voľná dráha elektrónu v danom prostredí, a následne na ňom skondenzuje.
- **reaktívne naprašovanie** je metóda, pri ktorej je materiál zo záporne nabitého terča postupne odprašovaný kladnými iónmi. Pri tomto procese sú povrchové atómy terča vyrazené bombardovaním časticami zvyčajne plynných iónov urýchlených pomocou plazmy. Následne sa tieto atómy zachytávajú na substráte [30].

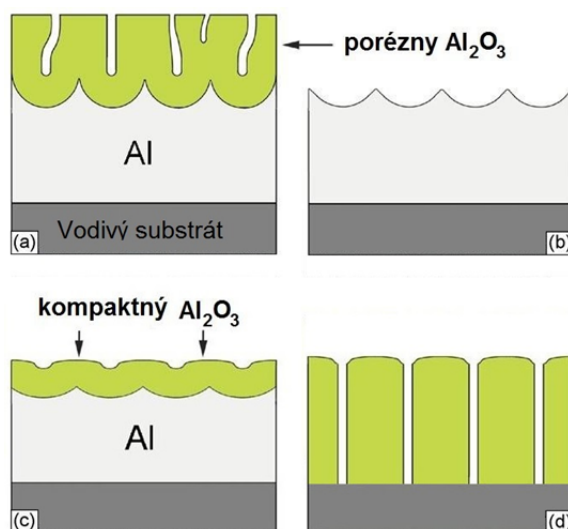
### 2.1.2 *Príprava AAO*

AAO šablóny sú vytvárané anodickou oxidáciou (anodizáciou) hliníka za určitých podmienok. Na ich tvorbu vplýva anodizačné napätie, teplota a druh elektrolytu, homogenosť a čistota hliníkovej vrstvy.

Pri procese anodizácie je medzi katódou a vrstvou hliníka, ktorá slúži ako anóda, vytvorený elektrický obvod. Počas anodizácie sa najprv formuje bariérová vrstva (z angl. planar barrier film) nasledovaná vznikom pórov. To vedie k formovaniu relatívne pravidelnej AAO vrstvy s pórmí, ktorých populácia časom môže hustnúť, pokiaľ pracujeme v móde konštantného prúdu. Táto izolačná vrstva je udržiavaná počas nasledujúceho oxidačného rastu ako zaoblená vrstva oxidu na dne pórov [31].

Formovanie pravidelnej nanoporéznej štruktúry znamená, že z nejakého dôvodu vstupuje do hry mikrorôznorodosť oxidu, čoho dôsledkom je ľahšie rozpúšťanie oxidu na niektorých miestach (viac info viď [32]). To znamená rôzne konštanty rýchlosti rozpúšťania na rôznych miestach povrchu. Rovnovážny stav rastu pórov je charakterizovaný rovnováhou medzi oblasťami so zvýšeným rozpúšťaním oxidu na vrstve oxid/elektrolyt na dne pórov a formovaním oxidu na vrstve oxid/kov kvôli migrácií  $O^{2-}/OH^-$  iónov cez vrstvu oxidu na dne. Tempo rastu vrstiev oxidu závisí exponenciálne na priloženom napätí. Priemer a hustota nanopórov v maske môžu byť

kontrolovaním anodizačných podmienok nastavené v širokom rozsahu (priemer 3–500 nm). Ak majú byť nanopóry pravidelne hexagonálne usporiadané, je vhodné použiť dvojkrokovú anodizáciu názorne ukázanú na **Obr. 2.2**. Dvojkroková anodizácia pozostáva z krátkej anodizácie nasledovanej odleptaním vytvorenej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vrstvy, a druhého kroku, počas ktorého sa sformuje usporiadané pole nanopórov [6,31,33].



**Obr. 2.2:** Dvojkroková anodizácia Al; a) prvý krátky krok anodizácie a vytvorenie nepravidelných nanopórov, b) odleptanie vytvorenej  $\text{Al}_2\text{O}_3$  štruktúry, c) začiatok druhého kroku anodizácie v jamkách vytvorených odleptaním  $\text{Al}_2\text{O}_3$  po prvom kroku a tvorba kompaktného  $\text{Al}_2\text{O}_3$  s usporiadanými nanopórmami, d)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  štruktúra s homogénnymi a usporiadanými nanopórmami.

Praktický priebeh anodizácie a usporiadanosť pórov v hlbších vrstvách oxidu sú ovplyvnené faktorom PBR (Pillingov-Bedworthov pomer - z angl. Pilling-Bedworth Ratio) porézneho  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Objemová expanzia oxidu je definovaná ako pomer objemu oxidu vzniknutého anodizáciou  $V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$  [ $\text{m}^3$ ] k objemu spotrebovaného hliníka  $V_{\text{Al}}$  [ $\text{m}^3$ ]:

$$PBR = \frac{V_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{V_{\text{Al}}} \quad (2.1)$$

Teoretická hodnota PBR pre porézny  $\text{Al}_2\text{O}_3$  vzniknutý pri 100% prúdovej účinnosti je 1,6; a preto anodizovaná vzorka významne zväčší svoj objem. Experimentálne hodnoty PBR sa vzhľadom k nižšej prúdovej účinnosti líšia od teoretických hodnôt (vid' **Tabuľka 1**) [32].

**Tabuľka 1:** Vplyv anodizačného napätia na PBR pri anodizácii za konštantného napätia a teploty 20°C [32]

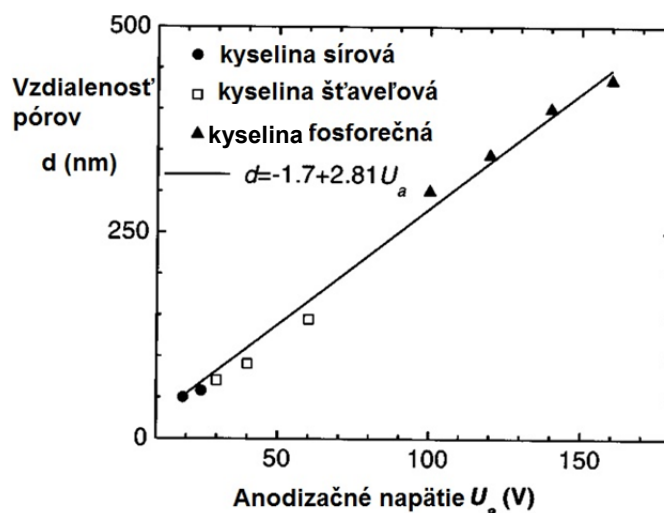
<i>Elektrolyt</i>	<i>Anodizačné napätie [V]</i>	<i>PBR = f(U)</i>
0,45 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	22<U<45	1,092+000070.U
0,45 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	U≤55	1,144+0,0057.U
0,45 M $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	U>55	1,308+0,0030.U
1,1 M $\text{H}_2\text{SO}_4$	13<U<24	1,1+0,0217.U

### 2.1.3 Vplyv podmienok prípravy nanoštruktúr na ich tvar a veľkosť

Jedna z najväčších výhod metódy použitia galvanickej depozície cez nanoporéznu masku je možnosť kontrolovať dĺžku, priemer a šírku steny vyrábaných nanoštruktúr. Na ich vlastnosti má vplyv množstvo podmienok pri ich výrobe. Za prvé vplyvy sa považujú už podmienky pri výrobe AAO šablóny, ktorými je možné kontrolovať priemery a hustotu pórov, alebo ich rovnomerné rozloženie na výslednej šablóne. Medzi tieto vplyvy patria:

- **Čistota a homogenita hliníkovej vrstvy** – pre vytvorenie štruktúr v rozmere nanometrov je veľmi nežiaduca akákoľvek porucha a nehomogenita v tejto vrstve.
- **Hrúbka Al vrstvy** – pri tenkých vrstvách je potrebné používať nižšie napätia, pretože silné elektrické pole zapríčiňuje rýchle rozpúšťanie vytvoreného  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- **Anodizačné napätie** – čím menšie je priložené napätie, tým menšie budú rozmery pórov a tým vyššia ich hustota.
- **Počet krokov anodizácie** – pri prvom kroku anodizácie sa tvorí nerovnomerná sieť nanopórov. Pre vytvorenie dlhých, rovných, a rovnomerne rozmiestnených pórov je vhodné, aby anodizácia pozostávala z dvoch až troch krokov.
- **Teplota** - čím nižšie je udržiavaná jej hodnota počas anodizácie, tým pomalší je rast pórov, ale zároveň sa zvyšuje ich rovnomernosť a homogenita. S teplotou elektrolytu sa znižuje aj jeho viskozita - s týmto javom súvisí rýchlosť pohybu iónov, ktorá je taktiež nižšia, a teda sa spomaľuje rýchlosť migrácie častíc a celková oxidácia.
- **Elektrolyt** - medzi najpoužívanjšie elektrolyty pre výrobu AAO šablóny patria vodné roztoky kyseliny sírovej, šťaveľovej a fosforečnej. Najmenšie rozmery pórov (jednotky až desiatky nanometrov) je možné dosiahnuť použitím kyseliny sírovej, ktorá je používaná pri nízkom konštantnom napätí približne od 5 do 30 V. Kyselina šťaveľová sa používa pri napätí približne od 30 do 80 V, kedy vznikajú póry o priemeroch rádovo v desiatkach nanometrov. Póry dosahujú najväčšie rozmery pri použití kyseliny fosforečnej pri napätiach 90 až 250 V. Ich priemery sa môžu pohybovať vo veľkostiach až stoviek nanometrov. Li a kolektív v ich výskume zistili vplyv druhu elektrolytu a veľkosti napätia na vzdialenosti pórov. Táto závislosť je zobrazená na **Obr. 2.3** [6,31,34].





Obr. 2.3: Závislosť vzdialenosti nanopórov na anodizačnom napätí a druhu elektrolytu [34].

Po pripravení AAO šablóny nasleduje fáza galvanickej depozície kovov do nanopórov. Bolo zistené, že nanotyčinky obvykle vznikajú v póroch menších priemerov, zatiaľ čo nanotrúbice majú tendenciu vznikať v širších póroch, čo znamená, že pravdepodobnosť vzniku nanotrúbky rastie s priemerom póru. Pokiaľ priemer výsledných nanoštruktúr a ich vzájomná vzdialenosť sú dané priemerom pórov v šablóne, ich dĺžka a šírka stien (u nanotrúbic) môžu byť kontrolované počas rastu. Na výsledné vlastnosti nanoštruktúr okrem rozmerov AAO šablóny pôsobí množstvo vplyvov. Medzi najhlavnejšie patria:

- **Prúdová hustota a doba depozície** – závisí od nich množstvo vydeponovaného materiálu, a teda aj výška a typ výsledných nanoštruktúr. Maximálna výška nanoštruktúr je limitovaná výškou šablóny. Množstvo vydeponovaného materiálu je možné zistiť pomocou Faradayovho zákona, ktorý hovorí, že hmotnosť látky vylúčenej na elektróde je priamo úmerná elektrickému náboju, ktorý preniesli ióny pri elektrolýze, a platí, že:

$$m = A \cdot Q \Rightarrow Q = I \cdot \Delta t \Rightarrow m = A \cdot I \cdot \Delta t, \quad (2.2)$$

kde  $m$  je hmotnosť vydeponovaného materiálu,  $A$  je elektrochemický ekvivalent látky,  $Q$  je elektrický náboj, ktorý preniesli ióny pri elektrolýze,  $I$  je elektrický prúd a  $\Delta t$  je čas, počas ktorého obvodom prechádza elektrický prúd.

- **Elektrolyt** – dôležitým parametrom je pH použitého elektrolytu. Pri nízkych hodnotách pH sa vytvárajú nanotyčinky a nanodrôty, zatiaľ čo nanotrúbky vznikajú pri použití elektrolytu s vyšším pH. Je pravdepodobné, že formovanie nanotrúbic je nejakým spôsobom spojené s únikom plynného vodíka na katóde (vodivá vrstva na spodku pórov), ktorý je ovplyvnený kyslosťou elektrolytu. Jeden z najpoužívanějších elektrolytov pre depozíciu zlata je vodný roztok  $K[Au(CN)_2]$  a  $H_3BO_3$  (jeho pH sa dá meniť pridaním  $H_3BO_3$  alebo  $KOH$ ), alebo vodný roztok  $NaAuCl_4$  a  $H_2SO_4$  [6,9].

#### **2.1.4 Leptanie AAO šablóny**

Po depozícii požadovaného kovu do AAO šablóny je následne nutné túto šablónu odstrániť. Používajú sa rôzne leptadlá za rôznych podmienok. Zang a Han vo svojom výskume vplyvu mikroštruktúry substrátu na výsledné TiO<sub>2</sub> nanoštruktúry používajú na leptanie vodný roztok HF a HNO<sub>3</sub> pri izbovej teplote [35]. V iných výskumoch je použitý roztok H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a CrO<sub>3</sub> pri 60 °C [36]; reaktívne iónové leptanie použitím zmesi plynov Cl<sub>2</sub> a BCl<sub>3</sub> [37]; 50% roztok H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> pri 50 °C [38]; alebo 5 M NaOH [9].

### **2.2 Iné metódy prípravy nanoštruktúr pomocou nanoporéznej šablóny**

#### **2.2.1 Depozícia bez elektrického prúdu**

Depozícia bez elektrického prúdu pre pokovovanie povrchu z roztoku zahŕňa použitie chemického redukčného činidla. Hlavným praktickým rozdielom tejto metódy od metódy elektrochemickej depozície je to, že pokovovaný povrch nemusí byť elektricky vodivý. Zahŕňa použitie látky na zvýšenie citlivosti membránových povrchov (obvyčajne obsahuje Sn<sup>2+</sup>). Takto modifikovaná membrána je potom aktivovaná vystavením strieborným iónom, čo vedie k vzniku strieborných nanočastíc na povrchu membrány. Ako posledný krok je membrána so strieborným povlakom vystavená kúpeľu obsahujúcemu zlato a redukčné činidlo, čo vedie k vydeponovaniu zlata na upravené povrchy membrán [27].

Kľúčová vlastnosť tohto typu depozície spočíva v tom, že depozícia kovu začína na stenách pórov, takže po krátkom depozičnom čase vzniknú duté kovové trubky, zatiaľ čo po dlhšom čase vzniknú plné nanotyčinky alebo drôty. Nie je však možné kontrolovať dĺžku vydeponovaných štruktúr ako pri elektrochemickej depozícii, štruktúry vzniknú vždy tak dlhé, ako široká je šablóna.

#### **2.2.2 Chemická polymerizácia**

Chemická syntéza šablóny z polyméru môže byť vykonaná jednoduchým ponorením šablóny do roztoku obsahujúceho požadovaný monomér a polymerizačné činidlo. Tento proces bol použitý na syntézu rady vodivých polymérov do pórov rôznych membrán. Polymér prednostne rastie na stenách pórov a tak je možné rovnako ako v prípade depozície kovov bez elektrického prúdu menením doby polymerizácie kontrolovať hrúbku stien vytvorených nanoštruktúr [27].

#### **2.2.3 Chemická depozícia z plynnej fázy**

Hlavná prekážka v používaní CVD techník pre výrobu nanoštruktúr pomocou nanoporéznych masiek spočíva vo veľkej rýchlosti depozície materiálu pri tejto metóde. Vo výsledku sa potom póry často zablokujú skôr, ako sa chemická para dostane až na ich spodok. Boli vyvinuté dve metódy ako sa vyhnúť tomuto problému.

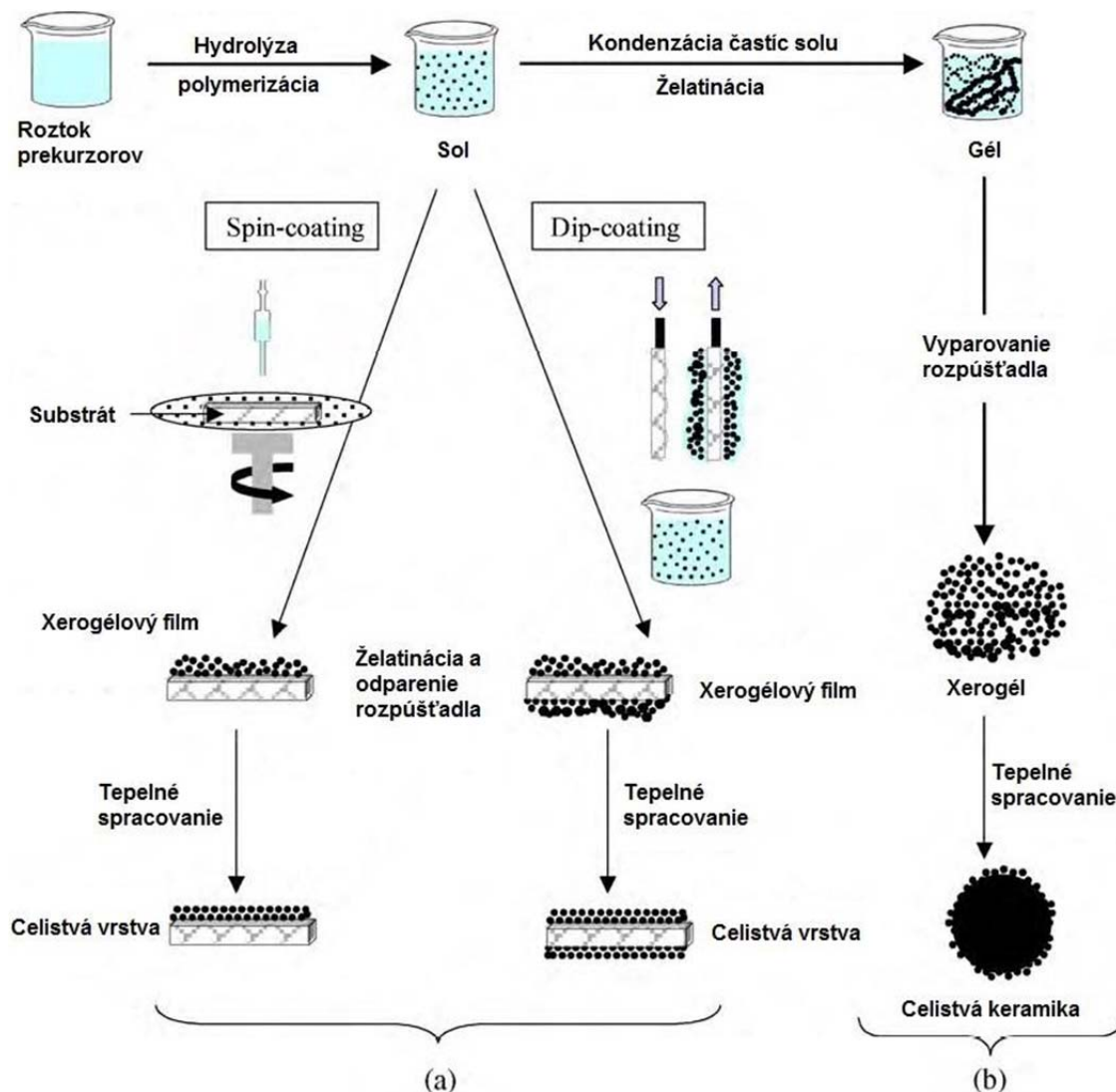
Pomocou prvej metódy je do AAO šablóny deponovaný uhlík. AAO šablóna je umiestnená do vysokoteplotnej pece vyhriatej približne na 700 °C, kde prostredie tvorí

plyn ako etylén alebo propylén. Tento plyn prechádza membránou. V póroch nastáva teplotný rozklad, čo vyústi do vytvorenia uhlíkových vrstiev pozdĺž stien pórov a vytvorenia nanotyčínok. Hrúbka stien nanotyčínok závisí od celkovej doby reakcie.

Druhá metóda využíva štruktúru vyrobenú v šablóne ako substrát pre CVD depozíciu. Ako príklad je možné uviesť použitie CVD metódy na pokrytie Au nanotrubic trubicami tvorenými  $\text{TiS}_2$ . Prvým krokom je depozícia zlata do pórov, potom je odstránená zlatá vrstva z jednej strany membrány, a tá je následne odleptaná. Výsledok je štruktúra zlatých nanotyčínok/trubiciek vystupujúcich z Au povrchu ako štetiny kefy. Táto štruktúra je následne vystavená prekursorovému plynu použitému na syntézu  $\text{TiS}_2$  a Au nanotyčinky sú pokryté  $\text{TiS}_2$  trubicami [27].

#### 2.2.4 Sol-Gel depozícia

Sol-gel chémia typicky zahŕňa hydrolýzu roztoku prekursora molekuly k získaniu prvej suspenzie koloidných častíc (sol) a potom gél zložený z agregovaných sol častíc. Pre výrobu výsledného produktu je gél termálne spracovaný.



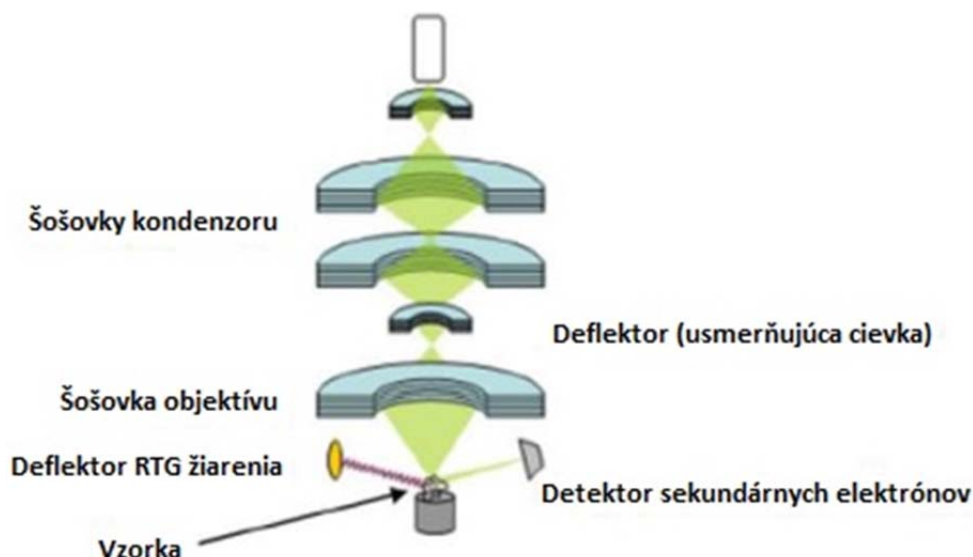
Obr. 2.4 Postup krokov pri vytváraní (a) vrstiev alebo (b) práškov metódou sol-gel [39].

Pokiaľ má byť výsledný produkt vrstva materiálu, tento sa nanáša na povrch spin-coatingom. Pokiaľ ide o použitie s nanoporéznu šablónou a vytvorenie nanoštruktúr, je vhodnejší dip-coating, teda ponorenie šablóny do materiálu. AAO šablóna je najprv určitú dobu ponorená do solu, a ten sa deponuje na steny pórov pomocou elektrostatických síl, keďže steny pórov sú negatívne nabité a sol častice kladne. Po vyparení rozpúšťadla vznikne medziprodukt - xerogél - a po následnom vyžíhaní vzniknú buď trubky alebo vlákna z požadovanej zlúčeniny. Na **Obr. 2.4** je znázornený celý proces vytvárania štruktúr sol-gel technikou. Aj u tejto metódy platí, že čím dlhšie sú póry v šablóne vystavené sol roztoku, tým hrubšie steny u štruktúr vznikajú [27]. Pomocou tejto metódy boli vyrobené nanotrúbky aj nanovlákná z rozličných polovodivých materiálov ako napríklad  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , alebo  $\text{WO}_3$ .

### 3 Charakterizácia nanoštruktúrovaných povrchov

#### 3.1 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Skenovací elektrónový mikroskop umožňuje pozorovanie a charakterizáciu organických aj anorganických materiálov v nanometrovom merítku. Skúmaný povrch, alebo analyzovaný objem materiálu je ožiarený sústredeným elektrónovým zväzkom, ktorý sa môže pohybovať po skúmanom povrchu alebo môže byť statický. Schematické znázornenie SEM mikroskopu je na **Obr. 3.1**. Interakcia medzi materiálom a elektrónovým zväzkom produkuje signály, ktoré sú zložené zo sekundárnych a odrazených elektrónov, röntgenového žiarenia, alebo iných fotónov s rôznymi energiami. Tieto signály sa získavajú z emisných spektier špecifických pre každý materiál a používajú sa na skúmanie mnohých charakteristík vzoriek ako povrchová topografia, zloženie, kryštalografia atď. Je dostupná široká škála zväčšenia od 10-násobného až po 500 000-násobné zväčšenie, čo je mnohonásobne viac ako u bežných optických mikroskopov [40].



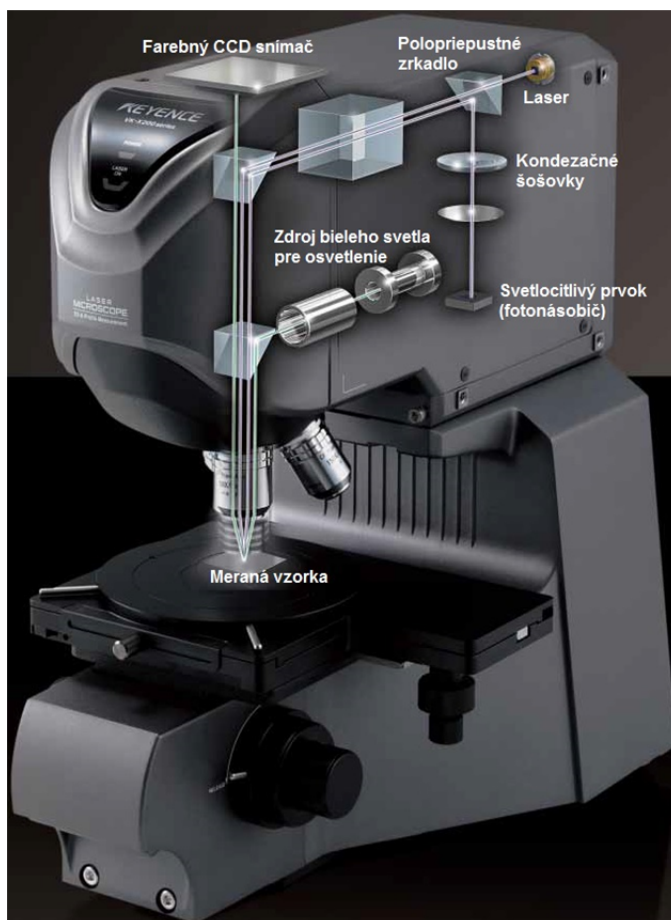
Obr. 3.1: Schematické znázornenie SEM mikroskopu [39].

Pre skúmanie obrazu sú najdôležitejšie sekundárne a odrazené elektróny, pretože tieto sa odlišujú primárne ako výsledok rozdielov v povrchovej topografii vzorku. Obrázky s rozlíšením šírky elektrónového zväzku vznikajú pomocou emisie sekundárnych elektrónov, ktorá je obmedzená do veľmi malého objemu pri mieste stretu elektrónového zväzku a povrchu. Trojrozmerný vzhľad obrazu je možné pozorovať vďaka veľkej hĺbke ostroty v rastrovom elektrónovom mikroskope ako aj vďaka kontrastnému zobrazeniu reliéfu, kde nižšie položené miesta sú tmavšie ako vrcholy. Toto kontrastné zobrazenie pochádza z kontrastu sekundárne a spätne odrazených elektrónov.

Ďalším typom vyžiareného žiarenia je röntgenové žiarenie. Vzniká ako výsledok elektrónového bombardovania. Analýza röntgenového žiarenia charakteristického pre každý prvok poskytuje kvalitatívnu identifikáciu aj kvantitatívnu prvkovú informáciu z oblasti vzorku o rozlohe až  $1\ \mu\text{m}$  a do približne rovnakej hĺbky.

### 3.2 3D laserový skenovací mikroskop

Laserový skenovací mikroskop je schopný poskytovať nekontaktné meranie profilu a drsnosti takmer akéhokoľvek materiálu a je schopný pracovať s 200–24 000 násobným zväčšením. Zaostrí celú vzorku s nerovným povrchom pri vysokých priblíženiach, zatiaľ čo optický mikroskop dokáže zaostriť naraz len na jednu hladinu. Laserový skenovací mikroskop zaostruje na jednotlivé hladiny nerovností postupne a potom ich softvérovo spojí do jedného ostrého zobrazenia vzorky. Tak dokáže bez kontaktu so vzorkou zmerať aj drsnosť povrchu, čím prekonáva rôzne merače drsnosti a profilometre. Pri SEM mikroskopoch je pozorovanie možné len čiernobiely a príprava na meranie je časovo zdĺhavá. Tento druh mikroskopu nepotrebuje k funkčnosti vákuum, takže vzorka je pripravená na meranie okamžite a kombinuje výstup z optickej a laserovej časti mikroskopu, takže je možné dostať farebný obrázok vzorky s vysokým priblížením a rozlíšením. Na nasledujúcom **Obr. 3.2** je schematické zobrazenie laserového skenovacieho mikroskopu použitého na analýzu vzoriek v tejto práci.



Obr. 3.2: 3D laserový skenovací mikroskop [41].

### **3.3 Elektrochemická impedančná spektroskopia**

Elektrochemická impedančná spektroskopia (EIS) je metódou pre štúdium vlastností organických a anorganických materiálov spojených s vhodným elektrochemickým prevodníkom (elektrodovým podkladom) na základe ich pasívnych elektrických vlastností. Impedancia a fázové uhly materiálov sú merané pomocou multifrekvenčného impedančného analyzátora, ktorý je schopný snímať každú vzorku pri rôznych frekvenciách. EIS sa úspešne uplatňuje napríklad pri návrhu a vývoji senzorových systémov a jej aplikácie v oblasti botaniky sa využívajú vo vzťahu k rastu a vývoju koreňov, na zisťovanie kvality osiva, vplyvov okolitého prostredia, a zrenia alebo škôd na ovocí. Vo všetkých meraniach podobných biologických štúdií EIS poskytuje prostriedok nedeštruktívne analyzovať zmeny v intra- a extracelulárnej odolnosti a v stave bunkových membrán [42-44].

Pri meraní v elektrochemickej cele je obvod komplexný a nemožno tu počítať len s jednoduchým odporom. Namiesto neho používame meranie impedancie, ktoré zahŕňa vplyv všetkých pasívnych prvkov v obvode (odpor, kondenzátor, cievka). Impedancia je fyzikálna veličina vyjadrená komplexným číslom popisujúca zdanlivý odpor meraného systému a fázový posuv napätia oproti prúdu pri prechode harmonického striedavého elektrického prúdu danej frekvencie [43,45,46].

EIS v klasickej potenciostatickej variante je metóda, kedy sa na pracovnú elektródu vkladá konštantný potenciál so superponovaným striedavým napätím o určitej amplitúde (najčastejšie v rozsahu 5–10 mV). Meria sa striedavá zložka prúdovej odozvy, z ktorej je následne vypočítaná impedancia systému. Potenciál je buď zvolený, alebo meranie prebieha pri potenciáli nezaťaženej obvodu (OCP; z angl. Open Circuit Potential), čo je potenciál prúdovo nezaťaženej (nezapojenej) elektródy. Frekvencia striedavého napätia sa pri meraní mení s časom. Zvyčajne sa meria od vyšších frekvencií k nižším, pretože niektoré systémy sú obmedzene stabilné (vyššia frekvencia sa meria podstatne rýchlejšie). Používané frekvencie sa pohybujú od 1 MHz do 0,1 mHz a pre meranie sa zvyčajne používa potenciostat v trojelektrodovom zapojení. Frekvencie sa vkladajú buď postupne (single-sine technika) alebo superpozíciou viac frekvencií (typicky 5 alebo 15; multi-sine technika). Výhodou "single-sine" techniky je vyššia kvalita nameraných dát a je možné s ňou merať pri vyšších frekvenciách, nevýhodou je nízka rýchlosť merania pri nízkych frekvenciách (napr. čas periódy 10 mHz je 100 s). Naproti tomu "multi-sine" technika je síce rýchla, ale jej frekvenčný rozsah je v závislosti na počte naraz vkladovaných frekvencií zhora obmedzený 3 kHz až 300 Hz (viac vkladovaných frekvencií znamená nižší rozsah). Pre separáciu jednotlivých signálov sa používa Fourierova transformácia. Výhodou tejto techniky je, že vďaka jej vyššej rýchlosti možno merať aj menej stabilné systémy [42,44].

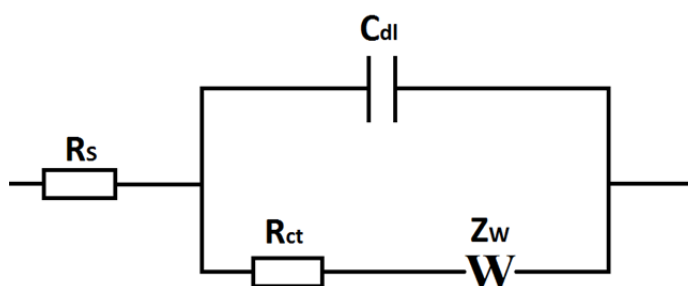
Pre získanie impedančnej charakteristiky meraného systému možno použiť aj obrátený postup a miesto modulovaného napätia na elektrodový systém vkladať

konštantný jednosmerný prúd so superponovaným striedavým prúdom s malou amplitúdou. Meranou veličinou je v tomto prípade striedavá zložka napätia vybudeneho priechodom prúdu. Táto galvanostatická elektroimpedančná spektroskopia je v porovnaní s vyššie uvedeným potenciostatickým režimom menej častá.

Pri interpretácii nameraného spektra je najprv hľadaný ekvivalentný obvod popisujúci správanie systému a namerané dáta sú preložené krivkou popísanou rovnicou zodpovedajúcou uvedenému modelu. Ekvivalentný obvod sa skladá zo sériových a paralelných kombinácií prvkov, z ktorých niektoré možno stotožniť s reálnymi prvkami z elektrotechnickej praxe. Ide o rezistor, kondenzátor a cievku, kde fyzikálna interpretácia rezistora je odpor roztoku, alebo odpor k prenosu náboja, a kondenzátor predstavuje kapacitu elektrickej dvojvrstvy. Príkladom pre elektrochémiu špecifických prvkov je napr. Warburgova či Gerisherova impedancia. Warburgova impedancia opisuje difúziu iónov elektrolytu k elektródovému rozhraniu. Jednotlivé prvky zostavené do ekvivalentného obvodu potom opisujú celkové správanie elektrochemického systému a ovplyvňujú priebeh meraného prúdu (potenciostatická EIS) či napätia (galvanostatická EIS). Výsledkom vyhodnoteného merania je ekvivalentný obvod (model systému) vrátane parametrov (odpor roztoku, kapacita dvojvrstvy atď.). Najjednoduchším modelom je Randlesova cela, ktorej funkčným jadrom je paralelná kombinácia kondenzátora a odporu. Ekvivalentný obvod tejto cely je zobrazený na **Obr. 3.3**, kde  $R_s$  odpovedá odporu roztoku,  $C_{dl}$  predstavuje kapacitu elektrickej dvojvrstvy elektróda-elektrolyt,  $R_{ct}$  odpor prenosu náboja a  $Z_W$  Warburgovu impedanciu. Faradayova impedancia ( $Z_F$ ) sa skladá z odporu prenosu náboja  $R_{ct}$  a Warburgovej impedancie zapojenej v sérii (3.1). Faradayova impedancia je zapojená paralelne s kapacitou dvojvrstvy a sériovo s odporom roztoku. Celková impedancia je potom daná vzťahom (3.2), kde  $\omega$  je frekvencia udávaná v  $\text{rad.s}^{-1}$  a  $j = \sqrt{-1}$  [43,46,47].

$$Z_F = R_{ct} + Z_W \quad (3.1)$$

$$Z = R_s + \frac{1}{Z_F^{-1} + j\omega C_{dl}} \quad (3.2)$$

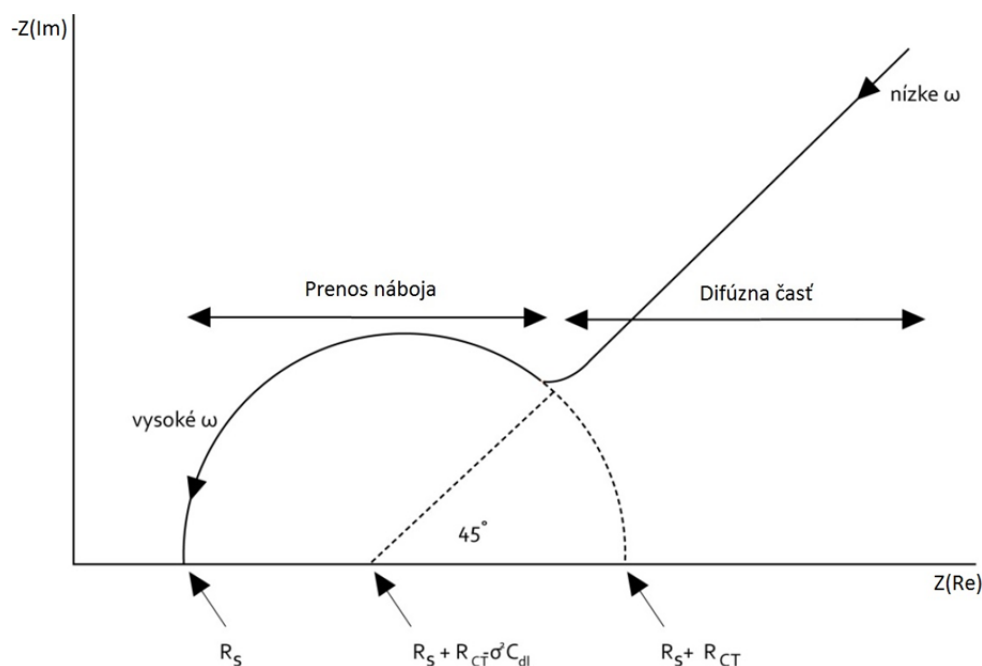


**Obr. 3.3:** Ekvivalentný obvod k Randlesovej cele.

Výstupom z merania je impedančné spektrum. Zvyčajne sa používajú dve grafické vyjadrenia impedančného spektra - v komplexnej rovine Nyquistov diagram a v semilogaritmickej zobrazení Bodeho diagram.



Na **Obr. 3.4** je znázornený Nyquistov diagram, ktorý je charakteristickým vyjadrením impedančného spektra Randlesovej cely.

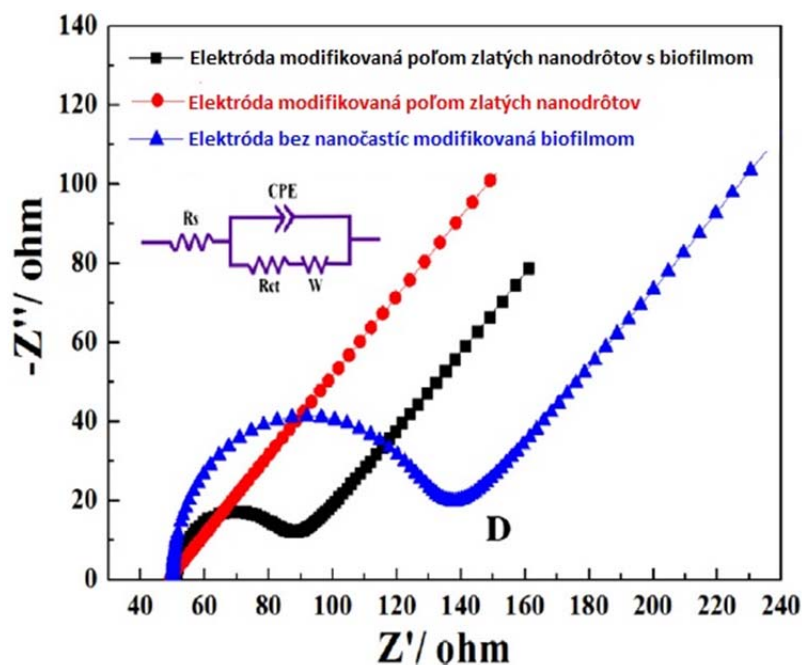


**Obr. 3.4: Nyquistov diagram.**

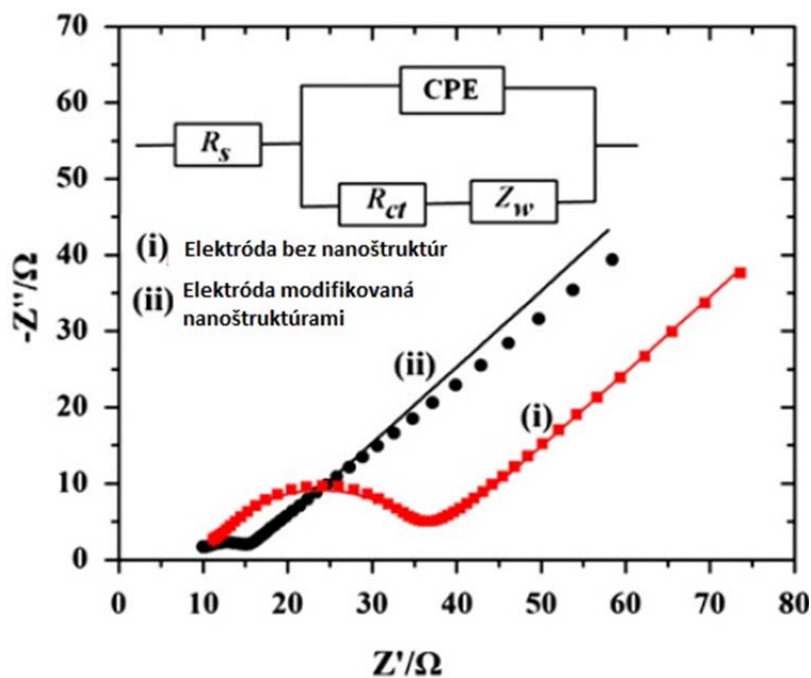
Polkruhová časť charakterizuje prenos náboja cez dvojvrstvu pri vyšších frekvenciách. Pre difúziu iónov na nižších frekvenciách je charakteristická priamková časť. Pri rýchlom prenose náboja vo vysoko koncentrovaných roztokoch je v impedančnom spektre dominantná priamková difúzna časť, naopak pri nízkom prenose náboja cez rozhranie u nízko koncentrovaných roztokov spektrum obsahuje predovšetkým polkruhovú časť. Priemer polkruhu je rovný odporu prenosu náboja  $R_{CT}$  a priesečník polkruhu s reálnou osou je rovný odporu roztoku  $R_S$  [43,46,47].

Veľká výhoda použitia EIS v biosenzoroch je to, že môže byť priamo detekovaná väzba medzi antigénom a protilátkou, čo umožňuje vývoj imunosenzorov. Limity detekcie impedančných biosenzorov sa v laboratórnych podmienkach aktuálne pohybujú na úrovni nM–pM. Najčastejšie použitie zlatých nanočastíc v impedančných senzorech zahŕňa ich integráciu na substrát a následné naviazanie proteínu, oligonukleotidu, alebo inej snímanej biomolekuly. Nanočastice použité pre tento účel bývajú najčastejšie vytvorené koloidnými technikami, alebo elektrodpozíciou. Tieto môžu byť pre lepšiu citlivosť modifikované biomolekulami (napríklad ssDNA pre DNA senzory, alebo glukóza-oxidáza pre senzory glukózy) [48-50]. Na **Obr. 3.5** je možné vidieť Nyquistove diagramy kde sú porovnávané impedančné odozvy elektród použitých na detekciu glukózy a to plochej zlatej elektródy s biofilmom pripraveným na detekciu glukózy a elektródy modifikovanej zlatými nanodrôťmi s týmto biofilmom, resp. bez neho. Ako merací roztok tu slúžil 50 mM fosfátový pufor (pH 7,4) obsahujúci 0,1 M KCl a 10 mM  $K_3[Fe(CN)_6]$  [49]. **Obr. 3.6** zobrazuje porovnanie Nyquistovich

diagramov elektród využitých vo výskume senzoru detekcie nukleových kyselín. Ide o plochú Au elektródu a o elektródu modifikovanú Au nanodrátkmi. Ako merací roztok tu slúžil 50 mM fosfátový pufr (pH 7,4) obsahujúci 0,15 M NaCl a 5 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4}$  [50]. Senzory s Au nanočasticami modifikovanými lipidmi môžu slúžiť na detekciu lipopeptydov v roztokoch (krvi) [51].



Obr. 3.5: Porovnanie Nyquistových diagramov pre meranie impedancie rôznych elektród použitých na detekciu glukózy [49].



Obr. 3.6: Porovnanie Nyquistových diagramov pre meranie impedancie rôznych elektród použitých na detekciu nukleových kyselín [50].

Z grafov na **Obr. 3.5** a **3.6** je zrejme, že nanoštruktúrované elektródy vykazujú menšiu impedanciu ako ploché nemodifikované elektródy. Očakáva sa, že senzory, v ktorých budú tieto elektródy použité budú mať vyššiu odozvu a citlivosť ako senzory s bežnými plochými elektródami.

Jedna zo sľubných metód použitia zlatých nanočastíc pre zlepšenie impedančnej detekcie v biosenzoroch je príprava troj-dimenzionálnych sietí so zlatými nanočasticami rozptýlenými po snímacom povrchu. Toto je možné dosiahnuť použitím molekuly ako je cysteinamín, alebo 4-aminothiophenol, ktorých thiolová skupina naviaže snímanú biomolekulu a aminová skupina sa naviaže na povrch Au nanočastíc. Týmto systémom bol vytvorený napríklad senzor imunoglobulínu, kde boli použité Au nanočastice, ktorých priemery boli 6 nm a cysteinamín ako kontaktná molekula [52].

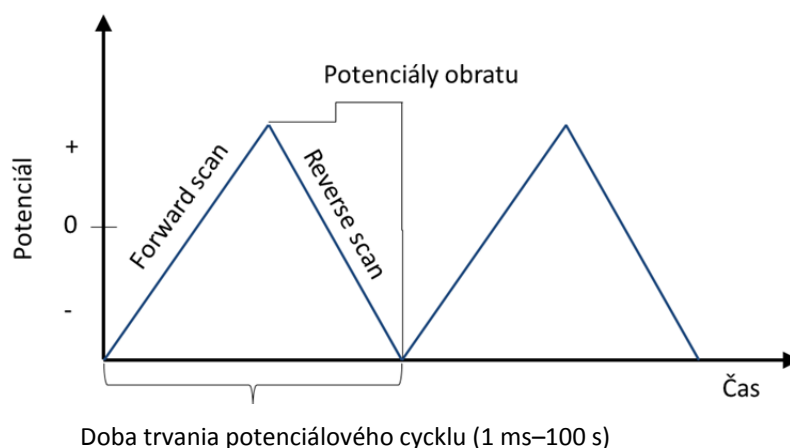
Výhodou EIS je, že poskytuje komplexný opis elektrochemického správania skúmaného systému, napríklad informácie o kinetike či mechanizme elektródového deja. Malá excitácia spôsobí len malé "podráždenie" študovaného systému, čo redukuje chyby spôsobené meracou technikou. Vložením malej zmeny potenciálu sa navyše nezmení charakteristika deja prebiehajúceho na elektródovom systéme, ani sa príliš nezmení jeho priebeh. Keďže metóda nezahŕňa zmenu potenciálu počas merania, je možné merať v roztokoch malej vodivosti, kde u jednosmerných techník vznikajú problémy s kontrolou potenciálu [42,44].

Výhody senzorov, ktoré obsahujú siete Au nanočastíc oproti senzorom založených na rovných Au povrchoch zahŕňajú zvýšenú snímáciu plochu povrchu, lepšie elektrické spojenie cez sieť Au nanočastíc a lepšiu chemickú dostupnosť analytu prostredníctvom týchto sietí.

### **3.4 Cyklická voltametria**

Cyklická voltametria patrí medzi potenciodynamické experimentálne metódy. V mnohých aktuálnych prácach [49,50,53-56] je cyklická voltametria prezentovaná ako vhodná metóda pre charakterizáciu detekčných schopností elektród s nanoštruktúrovaným povrchom. Ak je proces reverzibilný, pomocou cyklickej voltametrie je možné zistiť plochu pracovnej elektródy.

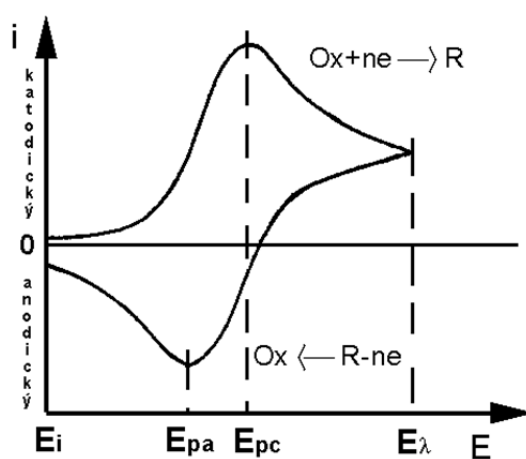
Meranie prebieha pomocou troch elektród. Pracovná elektróda je tvorená skúmaným povrchom, v tejto práci to je zlatá nanoštruktúrovaná elektróda. Napätie na tejto elektróde sa nastavuje vzhľadom k referenčnej elektróde, ktorá môže byť kalomelová, argentschloridová či merkurosulfátová. Pomocná elektróda býva najčastejšie platinová, alebo grafitová. Medzi pracovnou a pomocnou elektródou tečie meraný prúd. Na elektródu prikladáme cyklický, alebo trojuholníkový napäťový pulz (viď **Obr. 3.7**), ak sa tento pulz opakuje, ide o tzv. "multisweep" metódu. Prvá, vzostupná, polovica cyklu sa nazýva dopredný sken, jeho zostupná časť je spätný sken [57,58].



**Obr. 3.7:** Priebeh priloženého napätia u cyklickej voltametrie [57].

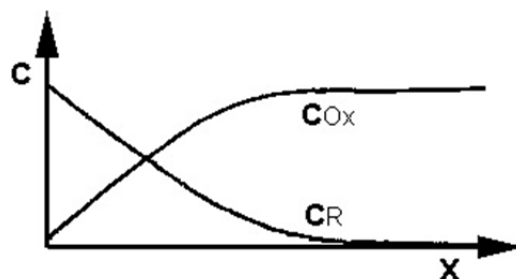
Typická používaná rýchlosť zmeny napätia sa pohybuje v rozmedzí 10–200 mV/s.

**Obr. 3.8** zobrazuje prúdovú odozvu systému na vložený trojuholníkový napäťový pulz, ktorá sa nazýva cyklický voltamogram.



**Obr. 3.8:** Cyklický voltamogram [58].

V počiatočnej fáze je na elektróde vložený potenciál  $E_i$ . Koncentrácia oxidovanej formy elektroaktívnej látky je v ktorejkoľvek vzdialenosti  $x$  od elektródy rovná jej objemovej koncentrácii. Elektródou začne pretekať prúd pri hodnote napätia, pri ktorej oxidovaná forma roztoku začne redukovať. Platí to aj pri oxidácii redukovanej formy. Z okolia elektródy sú odčerpávané oxidované častice a dopĺňajú sa difúziou z roztoku. Difúzna vrstva rastie a rýchlosť transportu elektroaktívnej látky k elektróde klesá. Prúd teda rastie len po hodnotu, keď koncentrácia oxidovanej formy roztoku na povrchu elektródy klesne na nulu. Následne prúd klesá a redukovaná forma roztoku difunduje od povrchu elektródy smerom do vnútra roztoku. Koncentračné profily oxidovaných a redukovaných látok pri potenciáli píku  $E_{pc}$  sú na **Obr. 3.9** [57-59].



Obr. 3.9: Koncentrácie oxidovanej a redukovanej formy roztoku pri potenciáli  $E_{pc}$

Pri tzv. prepínanom potenciáli  $E_\lambda$  sa zmení smer polarizačného potenciálu a voltamogram prechádza do anodickej časti. Keď potenciál elektródy nadobudne hodnotu, pri ktorej začne oxidovať redukovaná forma roztoku späť na oxidovanú formu, začne anodický prúd rásť do jeho maxima pri potenciáli  $E_{pa}$ , odkiaľ pozorujeme postupný vzrast anodického prúdu do maxima, odkiaľ sa opäť vracia.

Matematické vyjadrenie prúdu pre prípad takejto reverzibilnej elektródovej reakcie odvodili nezávisle od seba Randles a Ševčík a je dané nasledujúcou Randles-Ševčíkovou rovnicou [58]:

$$i_{pa} = i_{pc} = 0,4463 \frac{n^{3/2} F^{3/2}}{R^{1/2} T^{1/2}} A D^{1/2} v^{1/2} c \quad , \quad (3.3)$$

kde  $n$  predstavuje počet vymenených elektrónov,  $F$  [C.mol<sup>-1</sup>] je Faradayova konštanta,  $R$  [J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>] plynová konštanta,  $T$  [K] teplota,  $A$  [cm<sup>2</sup>] plocha elektródy,  $D$  [cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>] difúzny koeficient,  $c$  [mol.cm<sup>-3</sup>] objemová koncentrácia meracieho roztoku a  $v$  [V.s<sup>-1</sup>] rýchlosť posunu potenciálu.

Výpočet elektroaktívnej plochy elektródy je možný za pomoci znalosti výšky prúdových pík voltamogramu, hodnôt konštánt v pôvodnej Randles-Ševčíkovej rovnici ( $F=9,648455 \cdot 10^4$  C.mol<sup>-1</sup>;  $R=8,31441$  J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>) a úpravy rovnice na tvar:

$$i_{pa} = i_{pc} = 2,687 \cdot 10^5 \cdot n^{3/2} \cdot A \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c \quad (3.4)$$

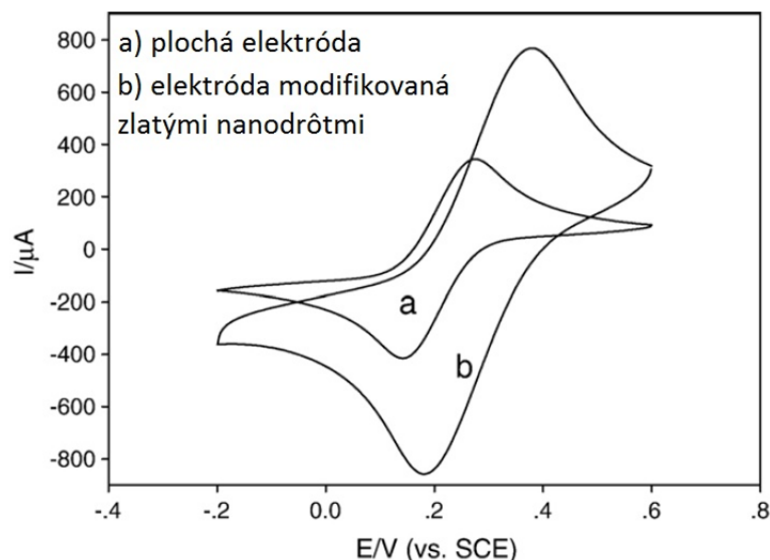
Posledným krokom je vyjadrenie plochy z upravenej rovnice (3.4) [16,58].

$$A = \frac{i_p}{2,687 \cdot 10^5 \cdot n^{1/2} \cdot D^{1/2} \cdot v^{1/2} \cdot c} \quad (3.5)$$

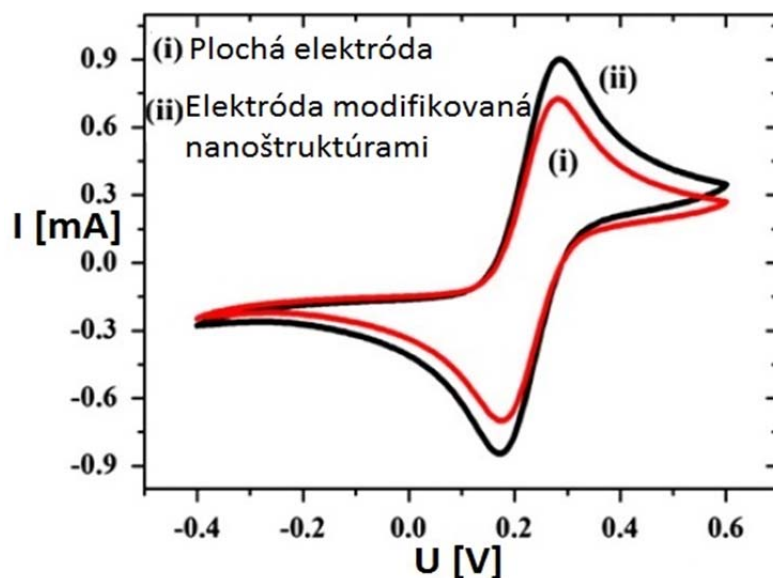
Cyklická voltametria je typ elektroanalytickej techniky pre zistenie informácií o redoxných potenciáloch a rozsahu elektrochemických reakcií v meraných roztokoch. Preto je táto technika často používaná na charakterizáciu elektrochemických biosenzorov. Tvar voltamogramu pre špecifickú zlúčeninu závisí od mnohých faktorov ako rýchlosť posunu potenciálu, elektroaktívny povrch elektródy, alebo koncentrácia katalyzátoru v meranom roztoku. Čím vyšší je elektroaktívny povrch elektródy, tým väčšia odozva v podobe prúdových pík sa objaví na voltamograme. Preto je pre aplikáciu v elektrochemických senzorech vhodné použiť elektródy modifikované nanoštruktúrami, ktorých elektroaktívna plocha je väčšia. Katalytické vlastnosti niektorých nanoštruktúr spôsobujú pokles prepätia potrebného na to, aby reakcia mohla

prebehnúť. Voltametria meraná pomocou elektród s nanoštruktúrami je tak viac reverzibilná ako tá, zobrazená pri meraní s rovnakým materiálom vo forme plochej elektródy nemodifikovanej nanoštruktúrami.

**Obr. 3.10** zobrazuje porovnanie cyklických voltamogramov plochej elektródy a elektródy modifikovanej zlatými nanodrôťmi vyrobených pre elektrochemický detektor glukózy. Bol tu použitý merací roztok 0,2 M KCl s prídavkom 20 mM  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$  [60].



**Obr. 3.10:** Cyklické voltamogramy plochej elektródy a elektródy modifikovanej zlatými nanodrôťmi z výskumu Y. Lu a kol. [60].



**Obr. 3.11:** Porovnanie cyklických voltamogramov rôznych elektród použitých na detekciu nukleových kyselín [50].

V grafe na **Obr. 3.11** je zobrazené porovnanie cyklických voltamogramov plochej nemodifikovanej elektródy a elektródy modifikovanej zlatými nanodrôťmi. Ako merací roztok tu slúžil 50 mM fosfátový pufr (pH 7,4) obsahujúci 0,15 M NaCl a

5 mM  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ . Tieto elektródy boli využívané v elektrochemickom detektore nukleových kyselín vo výskume T.S. Rasmulua a kol. [50].

Z uvedených grafov je zrejmé, že senzory, v ktorých budú použité elektródy s nanoštruktúrami budú citlivejšie, keďže cyklické voltamogramy namerané pomocou elektród s nanoštruktúrami obsahujú vyššie píky detekovanej látky v roztoku.

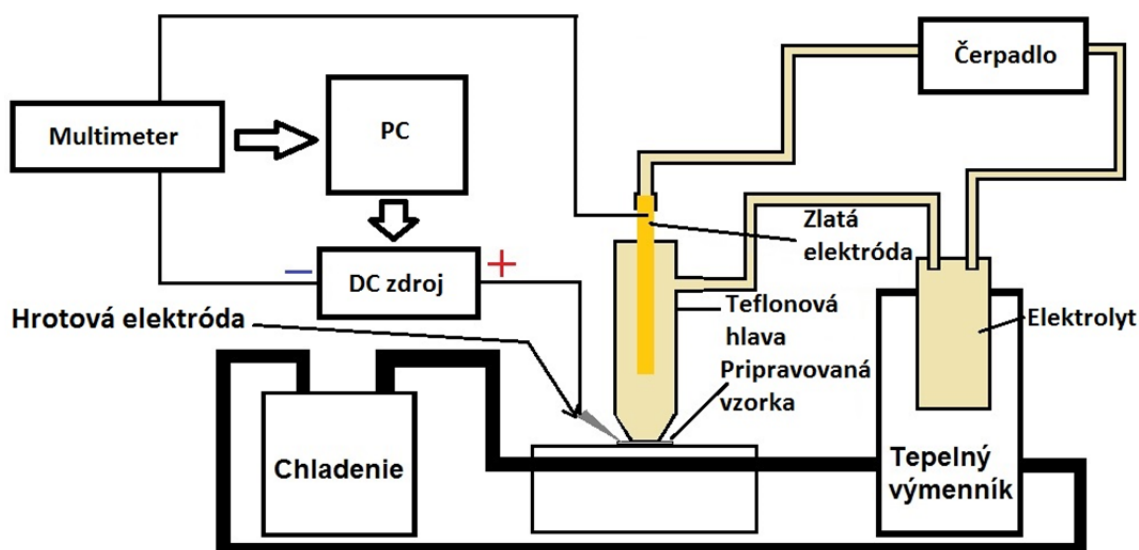
Raj a kol. ukázali, že katalytický účinok nanočastíc zlata na oxidáciu dopamínu pomohol rozlíšiť jej potenciály od tých, ktoré boli namerané pri kyseline askorbovej [53]. Potvrdilo sa, že modifikácia nanočasticami zlata zvýšila reverzibilnosť oxidačnej reakcie dopamínu, ktorá je nevratná pri použití hladkej zlatej elektródy, tým, že uľahčuje rýchlejší prenos elektrónov. Pri použití elektródy modifikovanej nanočasticami je píkove napätie závislé na sile týchto katalytických a transportných efektov. To je obzvlášť výhodná vlastnosť nanočastíc, pretože zmena polohy týchto napätí vyplývajúca z druhu skúmanej látky ju môže odlíšiť od píkovo vznikajúcich bežnými interferenciami, čo vedie k vysoko selektívnej elektrochemickej analýze [4].

## 4 Experimentálna časť

Táto práca je zameraná na prípravu zlatých nanoštruktúrovaných povrchov použiteľných v elektrochemických senzoroch a biosenzoroch. Ide o výrobu AAO šablón s rôznymi priermi pórov určených pre neskoršiu depozíciu zlata, ďalej prípravu usporiadaných polí zlatých nanotyčínok na tenkú vodivú vrstvu galvanickou depozíciou do týchto šablón a o prípravu polí zlatých nanotyčínok na pevný substrát galvanickou depozíciou do AAO šablóny pripravenej na tomto substráte.

### 4.1 Pracovisko a použitý materiál

Pracovisko na **Obr. 4.1** bolo použité na elektrochemickú prípravu AAO šablón, na galvanickú depozíciu zlata do tenkých AAO nanoporéznych šablón na pevnom substráte aj na depozíciu zlata na tenkú vodivú vrstvu na AAO šablónach. Skladá sa z multimetra prepojeného s PC, zdroja elektrického prúdu a napätia, chladiaceho systému a systému pre elektrochemickú prípravu nanoštruktúr. Tento systém pozostáva z teflonovej hlavy, zlatej elektródy, cez ktorú prúdi elektrolyt, a čerpadla použitého na prečerpávanie elektrolytu.



Obr. 4.1: Pracovisko na elektrochemickú prípravu AAO šablón.

Nanoštruktúrovaný povrch bol pripravovaný na dvoch typoch materiálu. Prvý typ materiálu modifikovaného zlatými nanoštruktúrami je tenká zlatá vrstva naparená na jednej strane AAO šablón hrubých 60  $\mu\text{m}$  vyrobených z Al fólie hrubej 50  $\mu\text{m}$  od výrobcu Goodfellow. Druhý materiál je n-dopovaný kremíkový wafer (dopant antimón), na ktorom je naprášená vrstva Ti s hrúbkou 20 nm, na nej naprášená vrstva W s hrúbkou 300 nm a ako posledná je naparená vrstva Al o hrúbke 400 nm, ktorá slúžila ako základ pre výrobu AAO šablóny.

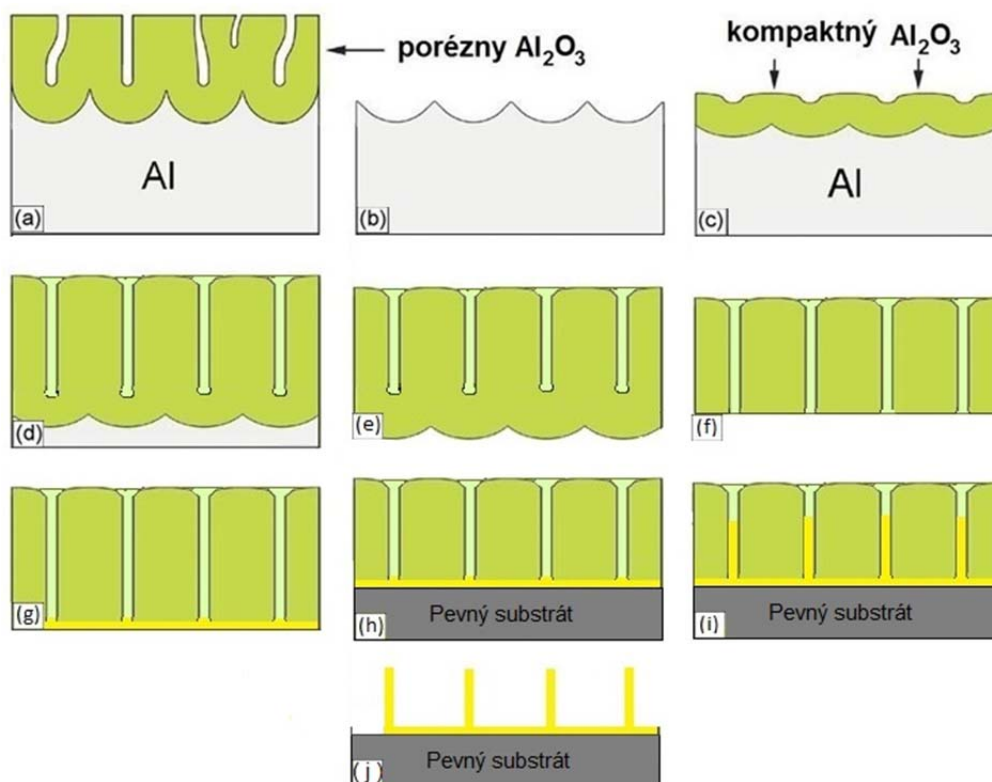


## 4.2 Výroba nanoštruktúr pomocou AAO šablóny vyrobenej z Al fólie

AAO šablóny pre tento účel boli vyrobené z Al fólie hrubej 50  $\mu\text{m}$ . Pri ich výrobe bola ako elektrolyt použitá 0,3M  $(\text{COOH})_2$  o teplote 5–10  $^{\circ}\text{C}$  pri rôzne veľkých anodizačných napätiach (70, 75, 80, 90) V.

### 4.2.1 Príprava AAO šablóny

Prvým krokom pred samotným spustením anodizácie bolo vychladenie elektrolytu na požadovanú teplotu. Následne bola daná vzorka tesne pritlačená na keramickú podložku teflonovou hlavou s gumovým tesnením (táto sa môže pohybovať po vertikálnej ose). Požadované napätie bolo nastavené v PC a potom spustená cirkulácia elektrolytu, aby nedochádzalo ku kumulácii iónov v blízkosti vzorky. Zlatá elektróda v teflonovej hlave plnila úlohu katódy a bola krokosvorkou pripojená na záporný pól zdroja. Hrotová elektróda bola priložená na Al fóliu, išlo o anódu pripojenú na kladný pól zdroja. Ak bolo po kontrole všetko v poriadku, bola spustená anodizácia. Celý proces od anodizácie až po finálnu výrobu nanoštruktúrovanej elektródy je zobrazený na **Obr. 4.2**.

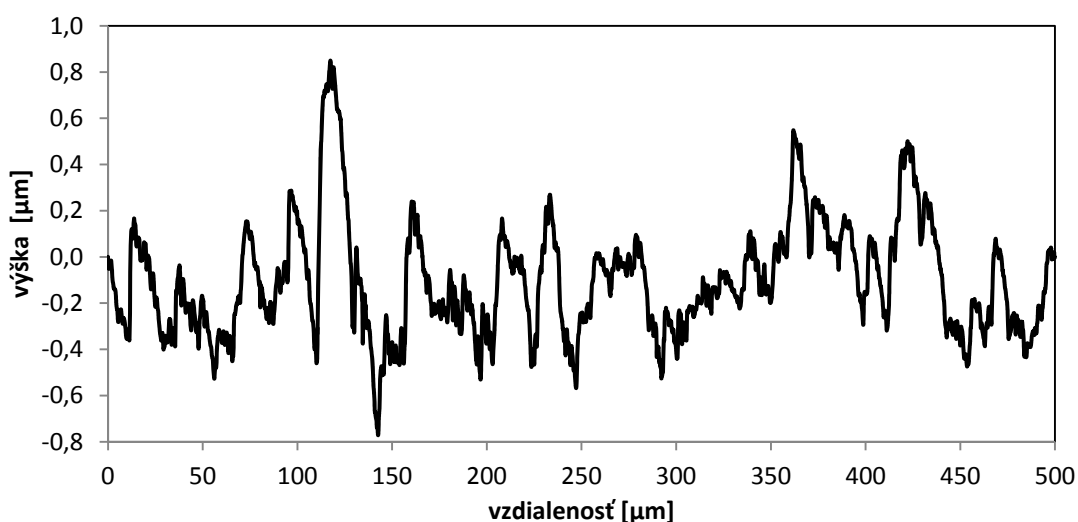


Obr. 4.2: Postup výroby Au nanotyčiniek galvanickou depozíciou do AAO šablóny pripravenej z Al fólie; a) Prvý krok anodizácie Al fólie, b) Odleptanie prvej nehomogénnej anodizovanej vrstvy  $\text{Al}_2\text{O}_3$  c) Druhý krok anodizácie Al fólie, d) Vznik homogénne rozložených a rovnobežných nanopórov e) Odleptanie zvyšnej vrstvy Al, f) Odleptanie bariérovej vrstvy, otvorenie a spriechodnenie pórov, g) Naparenie vodivej vrstvy zlata na spodnú stranu AAO šablóny, h) Prilepenie krehkej tenkej AAO šablóny s naparenou zlatou vrstvou na pevný substrát, ktorý tvorí oporu pred mechanickými vplyvmi, i) Galvanická depozícia zlata do nanopórov, j) Odleptanie AAO šablóny, výsledná zlatá nanoštruktúrovaná elektróda.

AAO šablóny boli vyrábané dvojkrokovou anodizáciou v záujme dosiahnutia homogénne rozložených nanopórov, ktoré sú navzájom rovnobežné po celej dĺžke (viď **Obr. 4.2**). Dĺžka prvého kroku anodizácie bola 10 min. Po dokončení prvého kroku anodizácie bola vzorka opláchnutá od zvyškov elektrolytu v demineralizovanej vode.

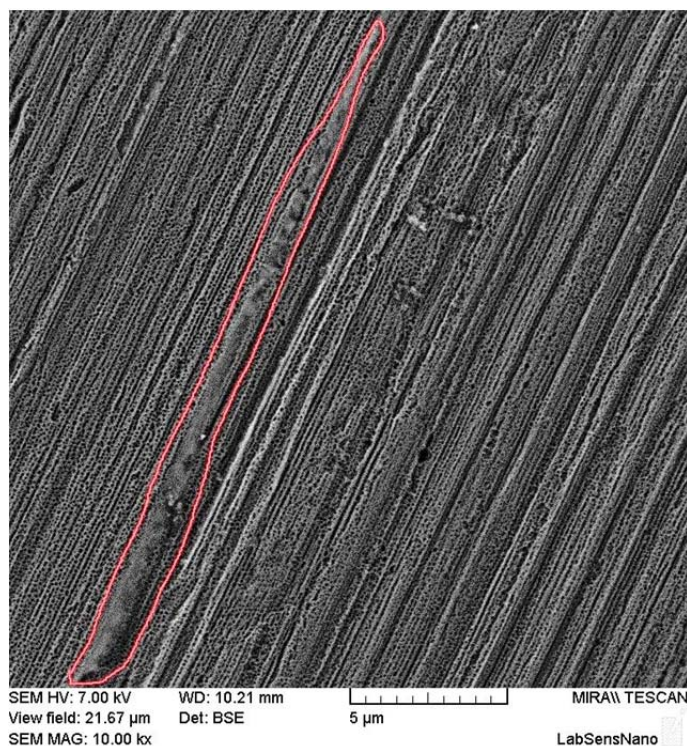
Nasledujúcim postupom boli vyrábané len membrány pri anodizačnom napätí 75 V. Pri ostatných napätiach a elektrolytoch bol uskutočnený len prvý krok anodizácie dlhý 60 minút pre zistenie veľkostí priemerov vyrobených pórov pri daných podmienkach.

Zanodizovaná vrstva  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bola odleptaná vo vodnom roztoku  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (50 ml/l) a  $\text{CrO}_3$  (30 g/l) o teplote 60 °C po dobu 15 min. Vzorka bola následne opäť opláchnutá (z dôvodu zvyškov leptadla), vysušená prúdom vzduchu a umiestnená späť pod teflonovú anodizačnú hlavu. Potom bol spustený druhý krok anodizácie. V momentedotyku vzniknutej bariérovej vrstvy s keramikou podložkou klesol prúd rádovo na  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  A a anodizácia bola ukončená. Vzhľadom na drsný nerovný povrch použitej Al fólie, ktorého profil je zobrazený na **Obr. 4.3**, bolo nutné anodizáciu zastaviť ešte pred tým, ako bariérová vrstva dosiahla spodok.



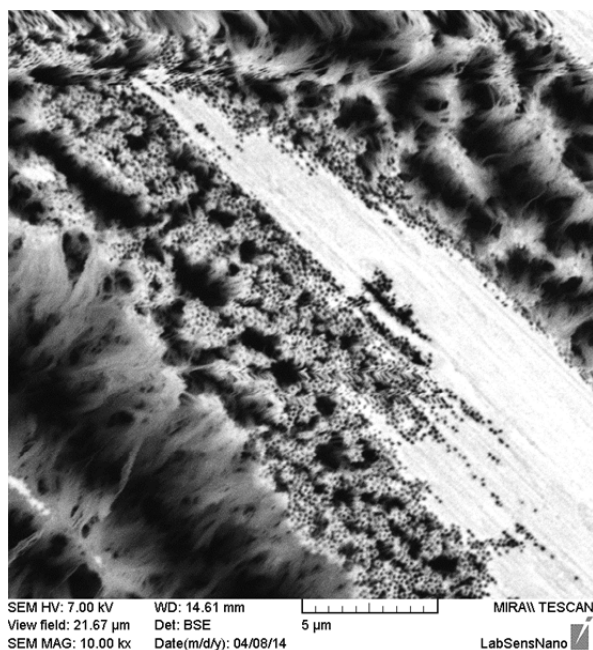
**Obr. 4.3:** Profil povrchu použitej Al fólie

Keď bariérová vrstva dosiahla spodok Al fólie, dochádzalo k vzniku nepreanodizovaných ostrovov Al na jednom mieste a kompletne preanodizovanej fólie na iných miestach (viď **Obr. 4.4**), čo spôsobovalo problémy pri následnom leptaní bariérovej vrstvy.



**Obr. 4.4: Ostrov Al uprostred porézneho  $\text{Al}_2\text{O}_3$  po kompletom preanodizovaní Al fólie; nasnímané pomocou SEM mikroskopu**

Pri leptaní bariérovej vrstvy sa objavili komplikácie spočívajúce v rozleptaní AAO šablóny na miestach úplného preanodizovania Al fólie a naopak nedostatočnému preleptaniu miest s pozostatkami Al ostrovov, viď **Obr. 4.5**.

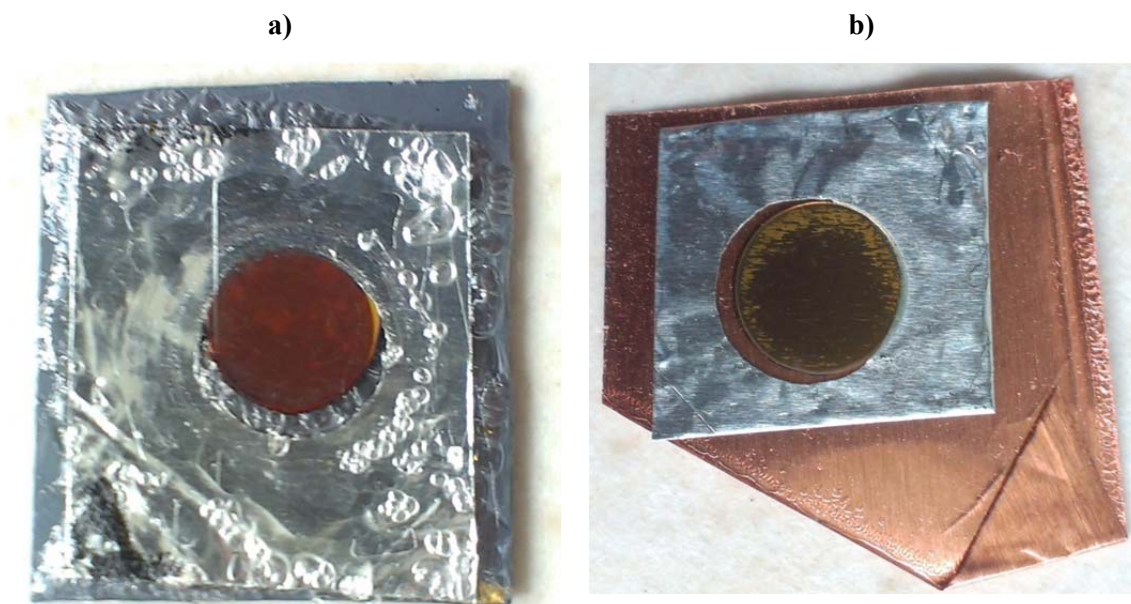


**Obr. 4.5: Ukážka rozleptanej AAO šablóny v okolí vrstvy nepreanodizovaného Al nasnímanej pomocou SEM mikroskopu.**

Zvyšný Al na spodnej strane anodizovanej Al fólie bol leptaný po dobu 1 hod vo vodnom roztoku HCl (500 ml/l) a  $\text{CuCl}_2$  (50 g/l) pri teplote 25 °C. Po odstránení Al zostala odkrytá bariérová vrstva (viď **Obr. 4.2 e**). Odleptanie bariérovej vrstvy prebehlo opäť v roztoku  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (50 ml/l) a  $\text{CrO}_3$  (30 g/l) o teplote 60 °C. Vyrobená vzorka bola spodnou stranou položená na hladinu zohriateho leptadla, aby bola leptaná len bariérová vrstva a vrstva pórov zostala neporušená.

#### 4.2.2 Vytvorenie vodivej vrstvy pre depozíciu nanoštruktúr a spevnenie vzorky

Následne bola na spodnú stranu vyrobenej AAO šablóny so spriechodnenými pórmí naparená vodivá zlatá vrstva. Po naparení zlata boli vzorky prilepené na pevnejší podklad (substrát). Tento krok výroby bol zaradený kvôli krehkosti pripravených vzoriek, ktoré pozostávali z 60  $\mu\text{m}$  hrubej AAO šablóny a 280 nm vrstvy zlata. Vzorky boli lepené na wafer pomocou PMMA (viď **Obr. 4.6 a**) a na Cu lepiacu pásku (**Obr. 4.6 b**).



**Obr. 4.6:** a) Vzorka nalepená na waferi pomocou PMMA, b) Vzorka nalepená na Cu lepiacej fólii.

U vzoriek lepených na wafer pomocou PMMA sa pri vytvrdzovaní PMMA (130 °C, 1 min) objavili nežiaduce bubliny v jeho štruktúre, kvôli ktorým nastal problém pri odleptávaní AAO šablóny. Leptadlo pri všetkých pokusoch podtieklo cez tieto bubliny pod vzorku, podmylo tenkú zlatú vrstvu a odplavilo ju (viď **Obr. 4.7**). Tento problém vyriešilo lepenie vzoriek na Cu lepiacu pásku.

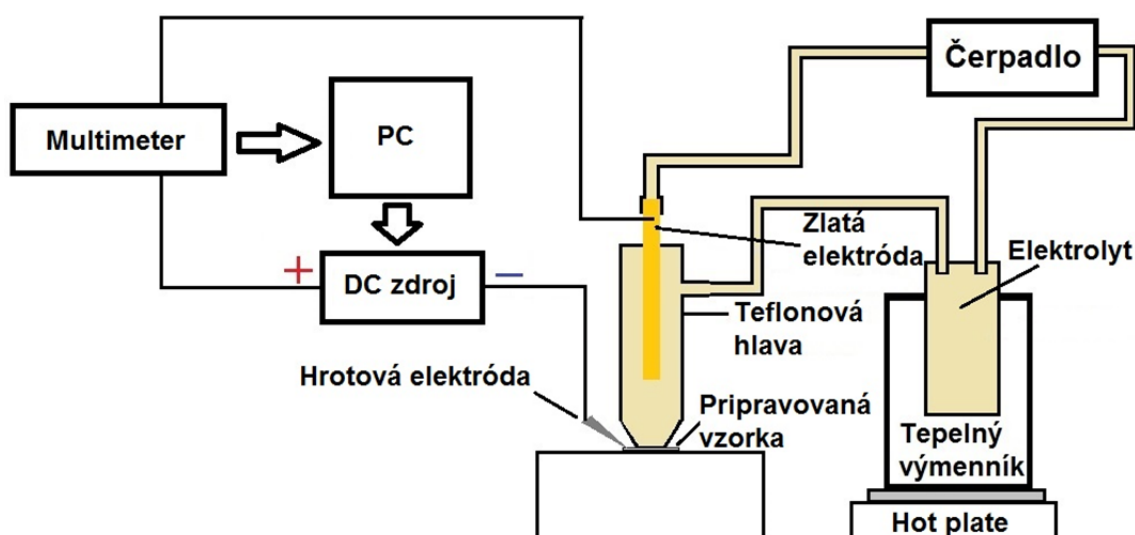




Obr. 4.7: Vzorka po odleptaní AAO šablóny nalepenej na waferi pomocou PMMA.

#### 4.2.3 Depozícia zlata do pripravenej AAO šablóny

Depozícia zlata do pripravených AAO šablón s naparenou tenkou vodivou zlatu vrstvou na jednej strane prebehla na pracovisku zobrazenom na Obr. 4.8.

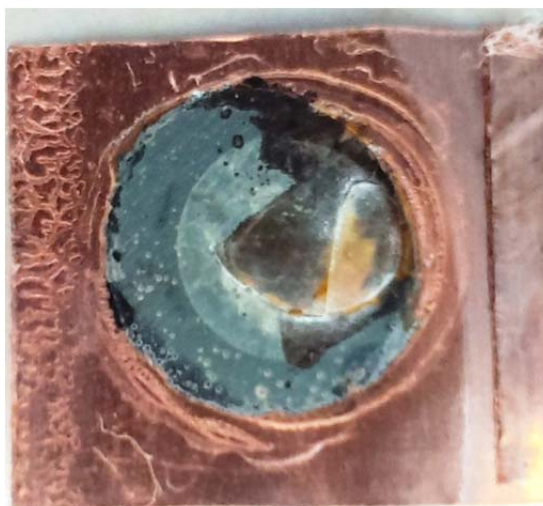


Obr. 4.8: Usporiadanie pracoviska použitého na depozíciu zlata do nanoporéznych AAO šablón.

Toto pracovisko sa líši od pracoviska pre elektrochemickú výrobu AAO šablón zmenenou polaritou zdroja, keďže ide o redukciu - opačný dej od oxidácie, ktorá prebiehala v predchádzajúcom kroku. Ďalej je chladenie nahradené elektrickou platničkou, ktorá zaisťujú zohriatie elektrolytu na požadovanú teplotu. Ako elektrolyt bol použitý vodný roztok  $K[Au(CN)_2] + H_3BO_3$  o teplote  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na 100 ml roztoku je použité 0,6 g  $K[Au(CN)_2]$  a 3 g  $H_3BO_3$ .

Celá vzorka bola umiestnená pod teflonovú hlavu a tá bola na ňu kvôli krehkosti AAO šablón len jemne pritlačená. Zlato bolo deponované do nanopórov konštantným prúdom s prúdovou hustotou  $5,1\text{ mA/cm}^2$  po dobu 600–900 s. Pri depozícii zlata prúdil cez teflonovú hlavu elektrolyt, aby nedochádzalo ku kumulácii iónov v blízkosti vzorky.

Toto prúdenie a pulzovanie elektrolytu v AAO šablóne však pôsobí mechanické pnutie a ak narazí na mikroporuchu, resp. mikroprasklinu, v krehkej AAO šablóne, je len otázkou času, kedy sa táto prasklina rozšíri a dôjde k rozlomeniu šablóny. Cez prasklinu potom elektrolyt natečie pod AAO šablónu a zlato sa deponuje mimo pórov - nevznikajú nanotyčinky. Takto poškodená vzorka po depozícii zlata pred odleptaním AAO šablóny je zobrazená na **Obr. 4.9**.



**Obr. 4.9:** Vzorka s prasknutou AAO šablónou

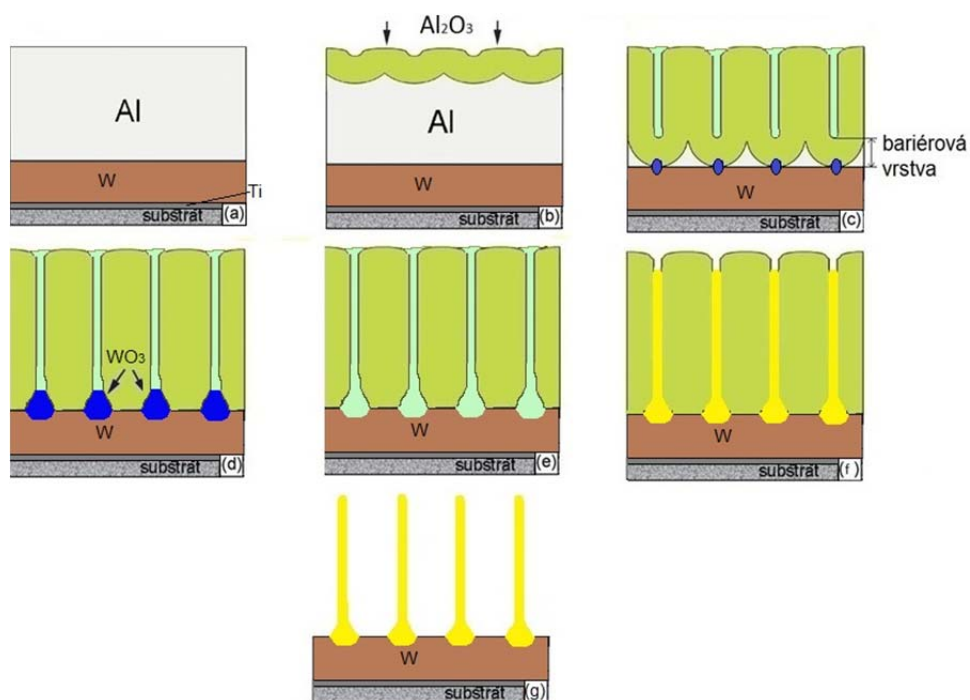
Metóda prípravy zlatých nanoštruktúr galvanickou depozíciou zlata do AAO šablóny vyrobenej z Al fólie hrubej 50  $\mu\text{m}$  cez teflónovú hlavu sa kvôli krehkosti AAO šablón hrubých 60  $\mu\text{m}$  neosvedčila, keďže nebolo možné reprodukovateľne vyrobiť dostatočný počet nanoštruktúrovaných vzoriek vhodných na elektrochemickú analýzu.

### **4.3 Výroba nanoštruktúr na pevnom substráte**

Zlaté nanotyčinky boli pripravené na waferi a pracovisku, ktoré sú popísané v **kapitole 4.1**. Celý proces od anodizácie až po finálnu výrobu nanoštruktúrovanej elektródy je zobrazený na **Obr. 4.10**.

Pri výrobe AAO šablón na tomto substráte bola ako elektrolyt použitá 0,3 M  $(\text{COOH})_2$  o teplote 5 °C. Anodizácia prebiehala pri priložení dvoch rôznych anodizačných napätí 40 V a 75 V.

Keďže pri anodizácii tenkých Al vrstiev nemá použitie niekoľko krokovej anodizácie veľký efekt (veľmi rýchla anodizácia pri použitých napätiach), bola v prípade tenkých AAO šablón na pevnom substráte použitá jednokroková anodizácia. V momente, keď sa vzniknutá bariérová vrstva dotkla wolframovej vrstvy, ktorá bola naprášaná pod anodizovanou Al vrstvou, prúd klesol rádovo na  $10^{-5}$ – $10^{-6}$  A a výroba AAO šablóny na pevnom substráte bola hotová. Keď je anodizácia Al vrstvy dokončená, začína anodická oxidácia wolframovej vrstvy, kedy vznikajú veľmi malé  $\text{WO}_3$  nanoštruktúry (viď **Obr. 4.10 c, d**).

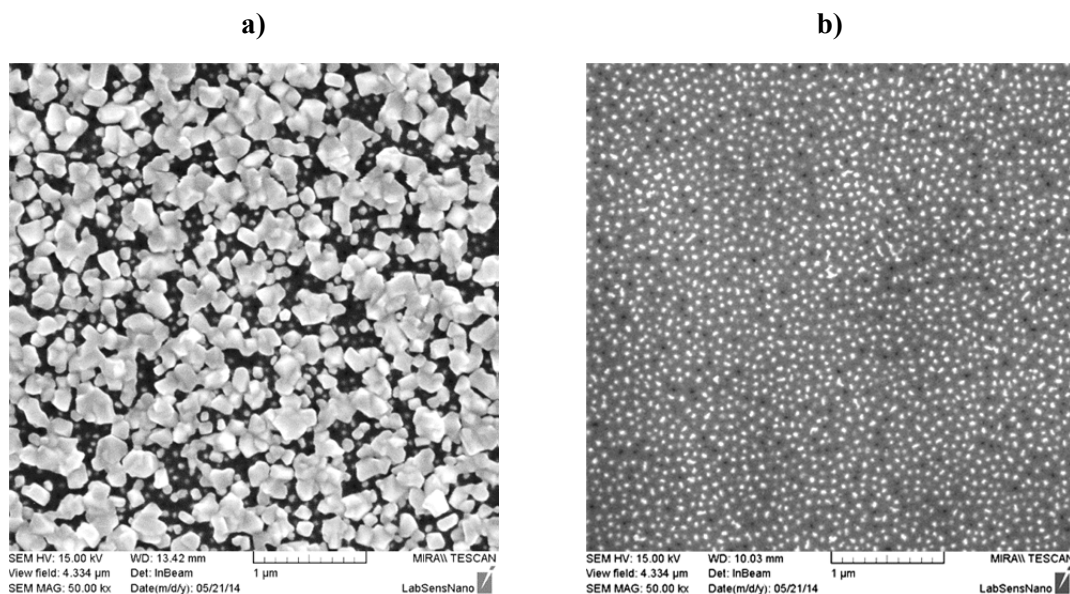


**Obr. 4.10:** Hlavné kroky pri výrobe Au nanotyčíniek galvanickou depozíciou do AAO šablóny na pevnom substráte; a) Vrstvy Al, W a Ti na substráte, b) Anodizácia Al vrstvy c) Bariérová vrstva sa dotýka W vrstvy, začína anodická oxidácia W, d) WO<sub>3</sub> nanoštruktúry, e) odleptanie WO<sub>3</sub> štruktúr, ktoré zanechajú na povrchu substrátu jamky, f) galvanická depozícia Au, g) výsledný produkt - Au nanotyčinky.

Pre dosiahnutie širších a stabilnejších nanotyčíniek bolo testované rozširovanie pórov pomocou 10 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> po dobu 10 minút. Na druhom type vzoriek boli nanotyčinky vyrobené na vzorkách bez rozšírenia pórov. Nasleduje odleptanie WO<sub>3</sub> nanoštruktúr, po ktorých zostanú v substráte jamky neskôr slúžiace ako základňa pre nanotyčinky. Leptanie prebehlo vo fosfátovom puffri s pH 7,4 o teplote 25 °C po dobu 20 min. Po odleptaní WO<sub>3</sub> bolo do nanopórov nadeponované zlato.

Pri vytváraní nanoštruktúr na pevný substrát bol použitý konštantný prúd s prúdovou hustotou 5,1 mA/cm<sup>2</sup> po dobu 15 s. Depozícia zlata prebehla z rovnakého elektrolytu ako depozícia zlata do AAO šablóny hrubej 60 µm. Po nadeponovaní zlata boli jemným zotretím z povrchu odstránené jeho predeponované fragmenty. Porovnanie vzorky pred a po zotretí je možné vidieť na **Obr. 4.11**.

Posledný krok výroby nanoštruktúrovanej elektródy na pevnom substráte bolo selektívne odleptanie AAO šablóny pomocou vodného roztoku H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (50 ml/l) a CrO<sub>3</sub> (30 g/l) po dobu 10 min.



Obr. 4.11: Pohľad zhora na vzorku po nadpeonovaní zlata nasnímanú na SEM mikroskope; a) pred a b) po zotretí prebytočného predeponovaného zlata, kde je vidieť zlato nadeponované v nanopóroch

#### 4.4 Charakterizácia fyzikálnych vlastností nanoštruktúr

Charakterizácia rozmerových parametrov vyrobených nanoštruktúr a topológie nanoštruktúrovaných elektród a AAO šablón prebehla na SEM typu FE Tescan Mira II LMU pri zväčšení 10kx–300kx, pracovnej vzdialenosti 2,8–12,5 mm v móde vysokého vákua (tlak rádovo  $10^{-3}$  Pa) a napätia (5–15 kV).

Elektrochemicky boli nanoštruktúrované elektródy charakterizované pomocou systému  $\mu$ AUTOLAB III/FRA2 ovládaného programom NOVA 1.10. Elektrochemická impedančná spektroskopia bola meraná trojelektrodovo na rozsahu frekvencií 500 kHz–1 Hz. Bola použitá platinová pomocná elektróda a argentchloridová (Ag/AgCl) referenčná elektróda a merací roztok  $K_2SO_4$  nariedený do koncentrácií 100  $\mu$ M, 1 mM, 10 mM a 100 mM. Na meranie cyklickej voltametrie boli použité rovnaké elektródy ako pri meraní EIS a merania prebiehali v základnom roztoku 0,1M KCl s prídavkom  $K_3[Fe(CN)_6]$  s koncentráciou 2,5 mM.

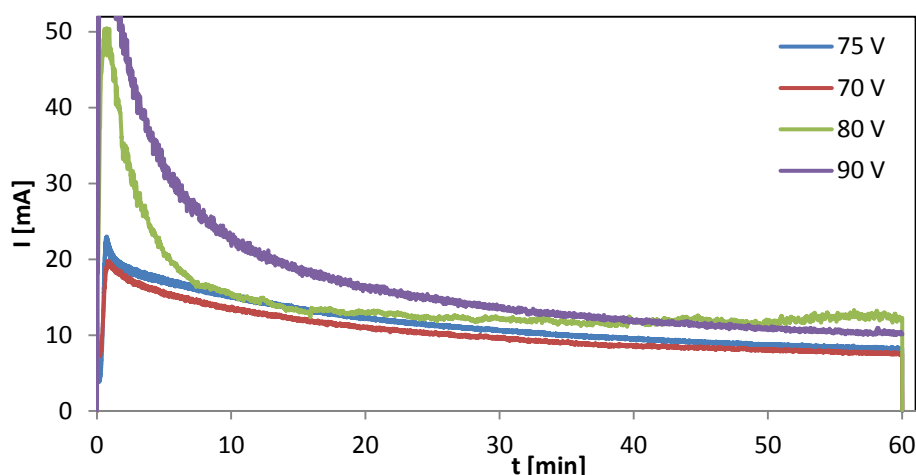


## 5 Výsledky a diskusia

### 5.1 Nanotyčinky vyrobené pomocou AAO šablóny pripravenej z Al fólie

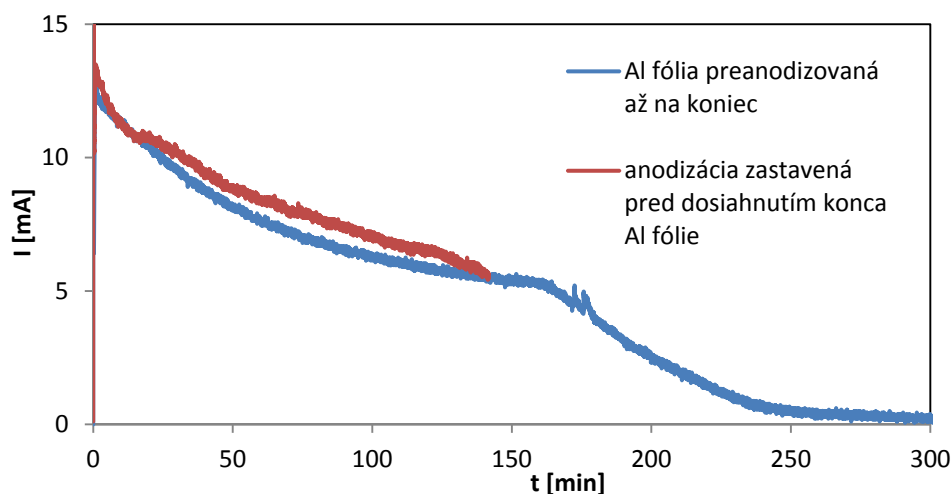
#### 5.1.1 Príprava AAO šablóny

Pre výrobu AAO šablón na tento účel bolo testovaných viacero anodizačných napätí v rozmedzí 70–90 V za použitia 0,3M (COOH)<sub>2</sub>. Na **Obr. 5.1** je zobrazený priebeh anodizačného prúdu pre 60 minútovú anodizáciu Al fólie pre tieto napätia.



Obr. 5.1: Porovnanie anodizačných kriviek anodizácie Al fólie trvajúcej 60 min pre rôzne napätia.

**Obr. 5.2** ilustruje porovnanie anodizačných kriviek pre 75 V pre druhý krok anodizácie. V čase približne 160 minút od začiatku druhého kroku anodizácie vidíme, že dochádza k preanodizácii Al fólie na podložku. Aby sme predišli preanodizácii fólie skrz bola anodizácia zastavená približne v čase približne 140 minút, čo znázorňuje červená krivka v grafe.



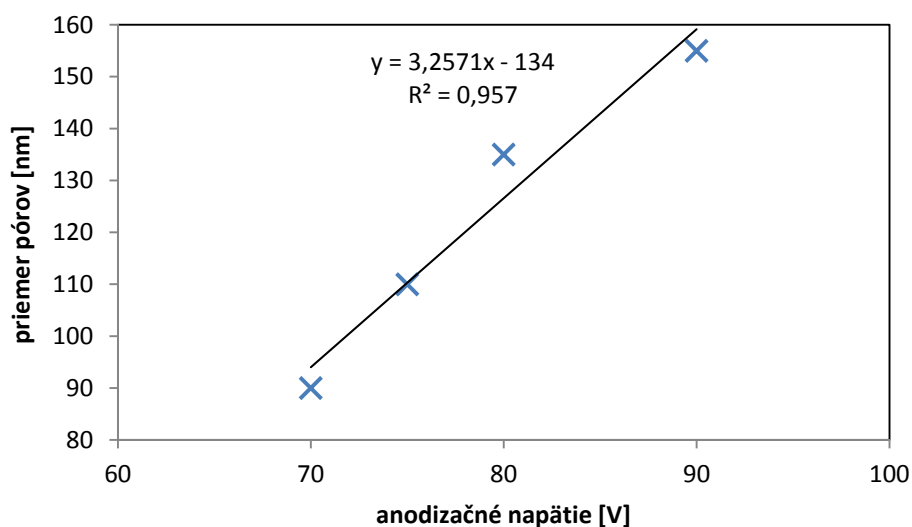
Obr. 5.2: Porovnanie anodizačných kriviek pre napätie 75 V.

Testovaním rôznych anodizačných napätí vznikli póry s priermi v rozpätí od 75 nm do 170 nm v závislosti od použitého anodizačného napätia a elektrolytu. Tieto výsledky sumarizuje **Tabuľka 2** a graf na **Obr. 5.3**. Rozmery pórov boli zistené pomocou skenovacieho elektrónového mikroskopu.

**Tabuľka 2: Vplyv anodizačného napätia na rozmery pórov v AAO šablóne**

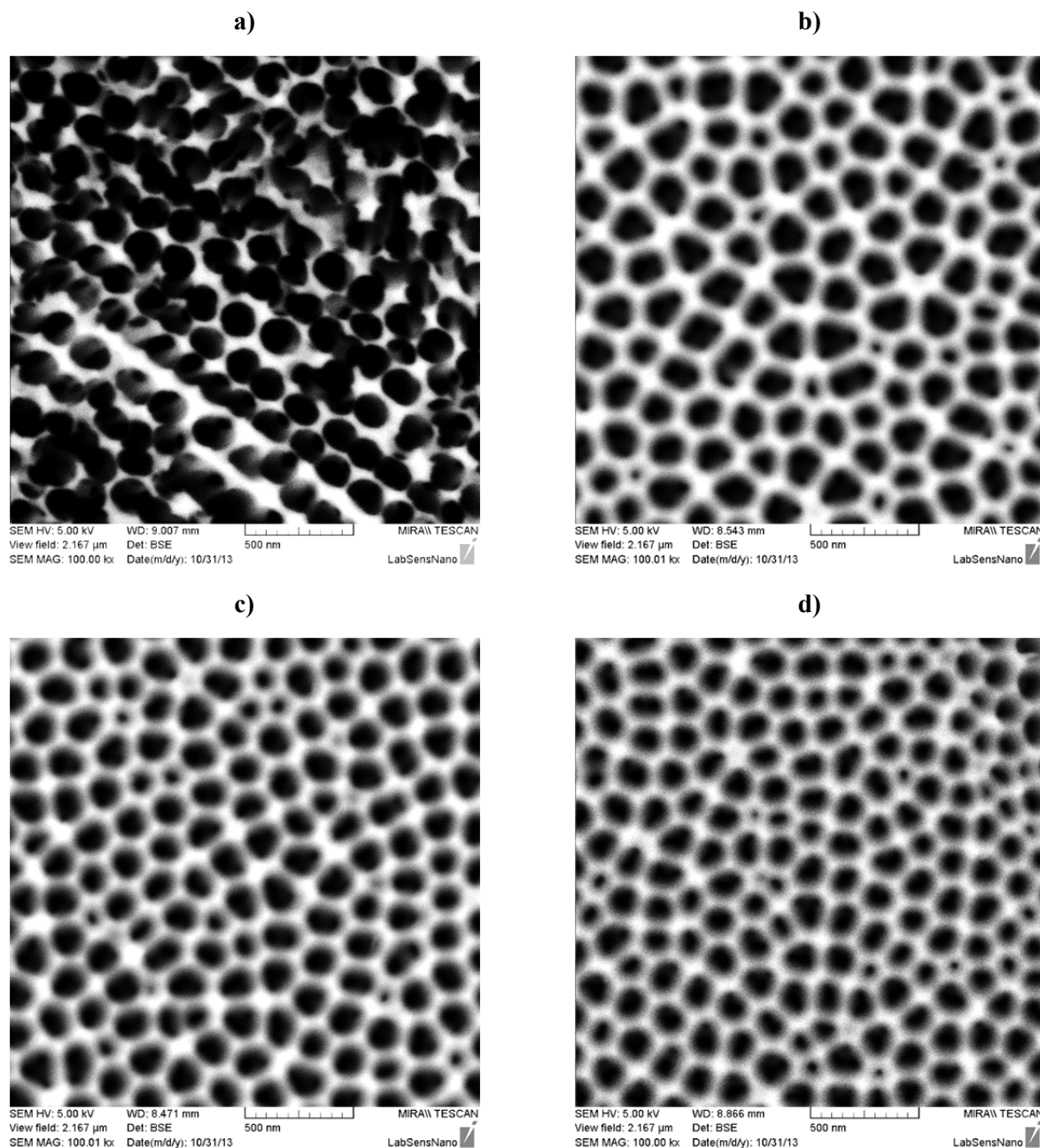
Anodizačné napätie [V]	Priemer pórov [nm]
90	140–170
80	120–150
75	95–125
70	75–105

Príprava vzoriek pri rozdielnych podmienkach ukázala takmer lineárnu stúpajúcu závislosť rozmeru priemerov pórov na použitom anodizačnom napätí s hodnotou regresie 0,957. Táto závislosť je zobrazená na **Obr. 5.3**.



**Obr. 5.3: Závislosť priemeru pórov v AAO šablóne na použitom anodizačnom napätí.**

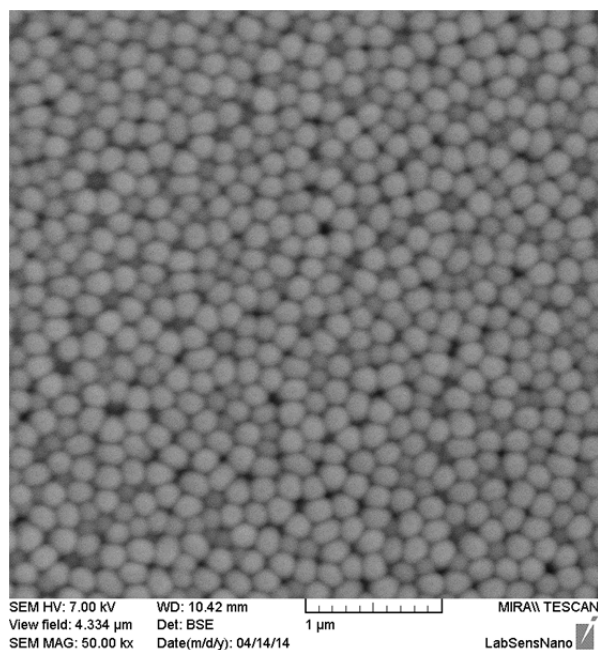
Vzorky vyrobené pri jednotlivých podmienkach je možné porovnať na **Obr. 5.4**, kde v časti **a)** je vzorka pripravená pomocou anodizačného napätia 90 V s priermi pórov 140–170 nm. Keďže steny medzi pórmi sú tenké, miestami narušené, môžeme vyvodiť záver, že toto napätie je príliš vysoké pre použitie v kombinácii s 0,3 M (COOH)<sub>2</sub>. Vzorka v časti **b)** je pripravená anodizačným napätím 80 V. Priemery pórov v tejto vzorke sa pohybujú v rozmedzí 120–150 nm, hrúbky stien medzi pórmi sa pohybujú okolo 50 nm, póry sú rozmiestnené homogénne po celej ploche. Na ľavom dolnom obrázku **c)** je zobrazená vzorka vytvorená pomocou anodizačného napätia 75 V. Priemery pórov vytvorených týmto napätím sú 95–125 nm. Póry sú tiež rozmiestnené homogénne po celej ploche. Vpravo dolu na obrázku **d)** je vzorka anodizovaná pri napätí 70 V. Na tejto vzorke sú najmenšie póry s priermi 75–105 nm. Ich rozmiestnenie je homogénne po celej ploche vzorky.



**Obr. 5.4:** Porovnanie výsledných AAO šablón nasnímaných na SEM a vyrobených v 0,3 M (COOH)<sub>2</sub> pri rôznych anodizačných napätiach: a) 90 V; b) 80 V; c) 75 V; d) 70 V.

Keďže cieľom bolo vyrobiť nanotyčinky o priemeroch cca 100–110 nm, k ďalšej práci bolo vybraté použitie anodizačného napätia 75 V, pretože rozmery pórov v AAO šablóne vytvorenej týmto napätím sa pohybovali v danom rozmedzí.

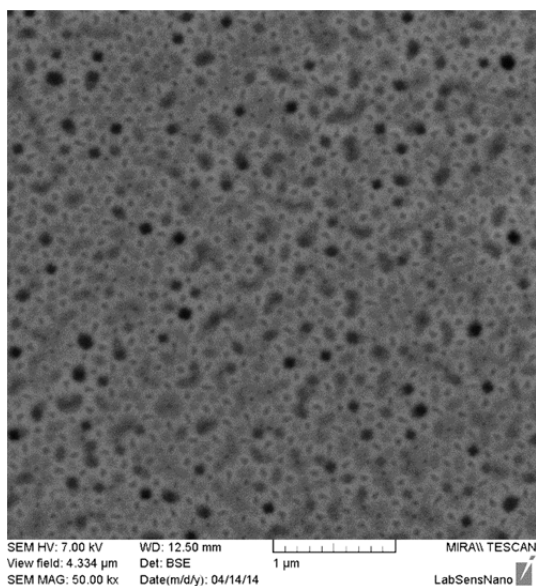
Po úspešnej anodizácii vznikla vzorka s otvorenými pórmí na vo vrchnej časti a so zvyškovým hliníkom na spodnej strane, pod ktorým sa nachádzala bariérová vrstva presne v miestach, kde bola anodizácia zastavená. Hliník bol odleptaný spôsobom popísaným v **kapitole 4.2**. Po odstránení Al zostala odkrytá bariérová vrstva, ktorá je zobrazená na **Obr. 5.5**.



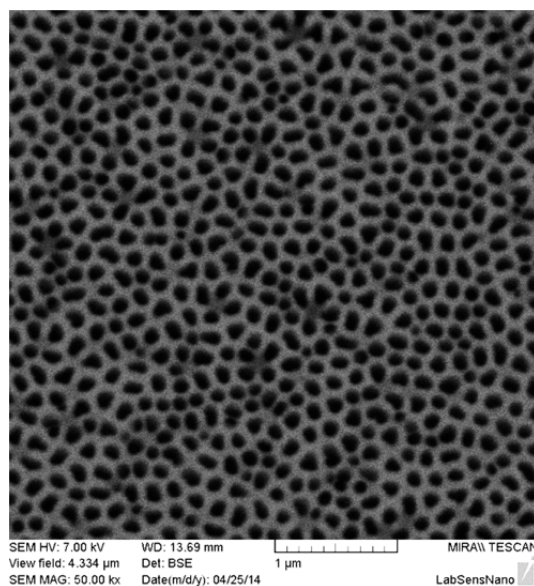
**Obr. 5.5: Odhalená bariérová vrstva po odleptaní zvyšného Al nasnímaná na SEM.**

Leptanie bariérovej vrstvy bolo testované po dobu 1 a 2 min. K úplnému odleptaniu bariérovej vrstvy a otvoreniu nanopórov prišlo po 2 min leptania vid' **Obr. 5.6**.

**a)**



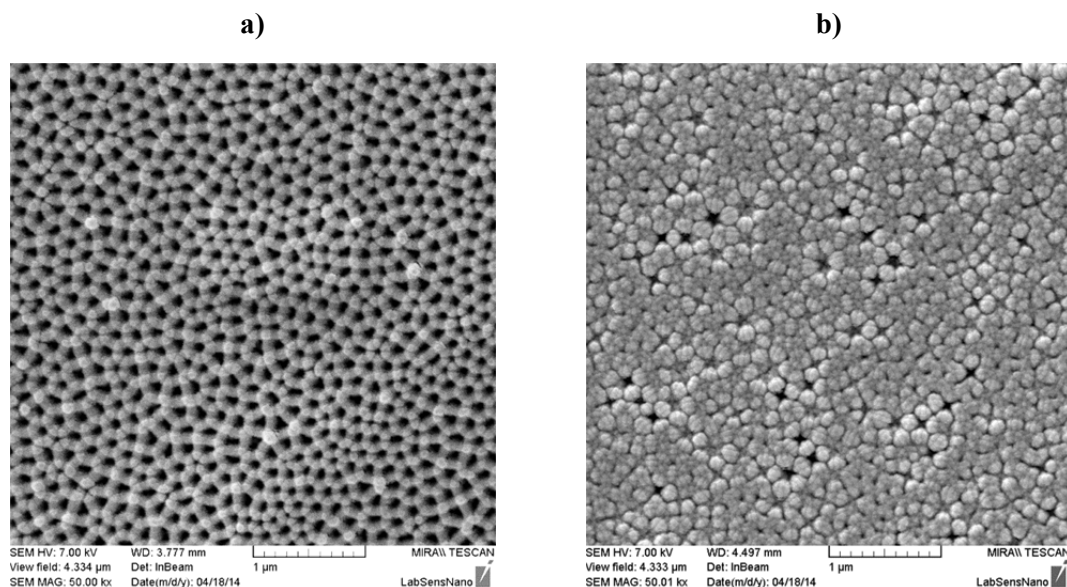
**b)**



**Obr. 5.6: Porovnanie vzoriek po rôzne dlhom leptaní bariérovej vrstvy nasnímaných pomocou SEM mikroskopu: a) 1 min, b) 2 min.**

### 5.1.2 Vytvorenie vodivej vrstvy pre depozíciu nanoštruktúr a depozícia zlata do pripravenej AAO šablóny

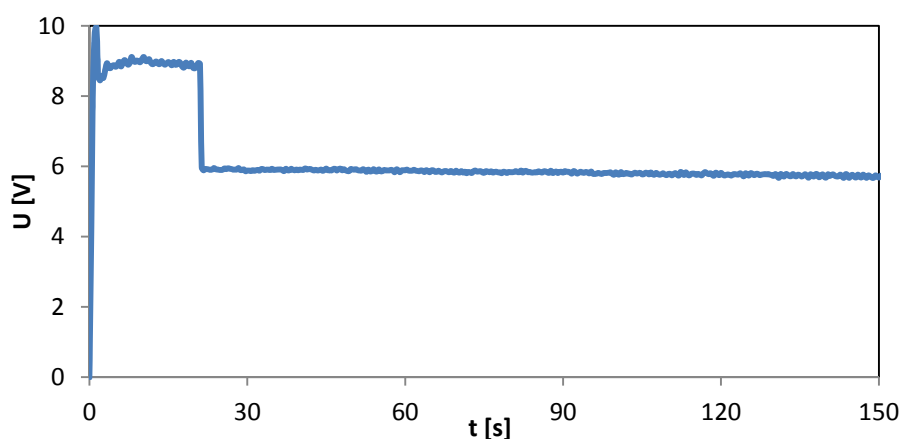
Ďalším krokom bolo naparenie vodivej zlatej vrstvy na spodnú stranu vyrobenej AAO šablóny. Boli testované dve rôzne hrúbky napareného zlata a to 200 nm a 280 nm.



Obr. 5.7: Dve rôzne hrubé vrstvy zlata napareného na spodnej strane AAO šablóny nasnímané pomocou SEM mikroskopu; a) 200 nm, b) 280 nm.

Porovnanie takto vytvorených vrstiev zlata je ilustrované na **Obr. 5.7**. Po naparení 200 nm vrstvy zlata póry ešte neboli prekryté touto vrstvou, tým pádom je vrstva nedokonalá. Po naparení 280 nm zlata sú už nanopóry z veľkej časti prekryté a zlatú vrstvu je možné považovať za homogénnu.

Po naparení zlatej vrstvy boli vzorky nalepené na Cu pásku a následne bolo do AAO šablón deponované zlato. Vyskytol sa však problém s praskaním AAO šablóny bližšie popísaný v **kapitole 4.2**. Zlato bolo deponované prúdom s konštantnou prúdovou hustotou a z grafu závislosti napätia na dobe depozície zlata na **Obr. 5.8** je možné zistiť presný moment prasknutia AAO šablóny (v čase cca 21 s).

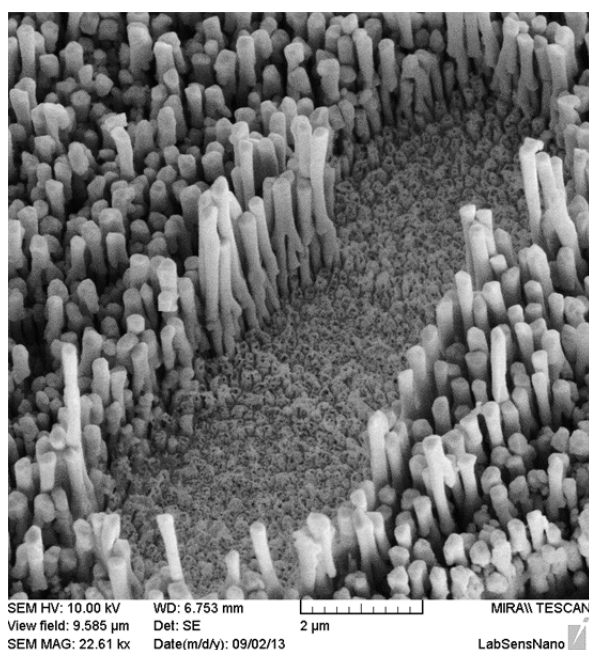


Obr. 5.8: Závislosť napätia na dobe depozície zlata.

Prudký pokles napätia pri konštantnom prúde znamená, že odpor v obvode prudko klesol, čo ukazuje na moment, keď elektrolyt, a tým pádom aj prúd prestal tiecť pórmi s malými rozmermi, a namiesto toho začal tiecť cez prasklinu, ktorá má oveľa väčšie rozmery (a tým menší odpor) ako póry s priermi v rádoch nanometrov.

Metódou prípravy nanoštruktúr pomocou širokej AAO šablóny vyrobenej z Al fólie sa nepodarilo reprodukovateľne vyrobiť dostatočné množstvo vzoriek vhodných pre elektrochemickú analýzu, preto boli vyrobené vzorky charakterizované len pomocou SEM mikroskopu a 3D skenovacieho laserového mikroskopu.

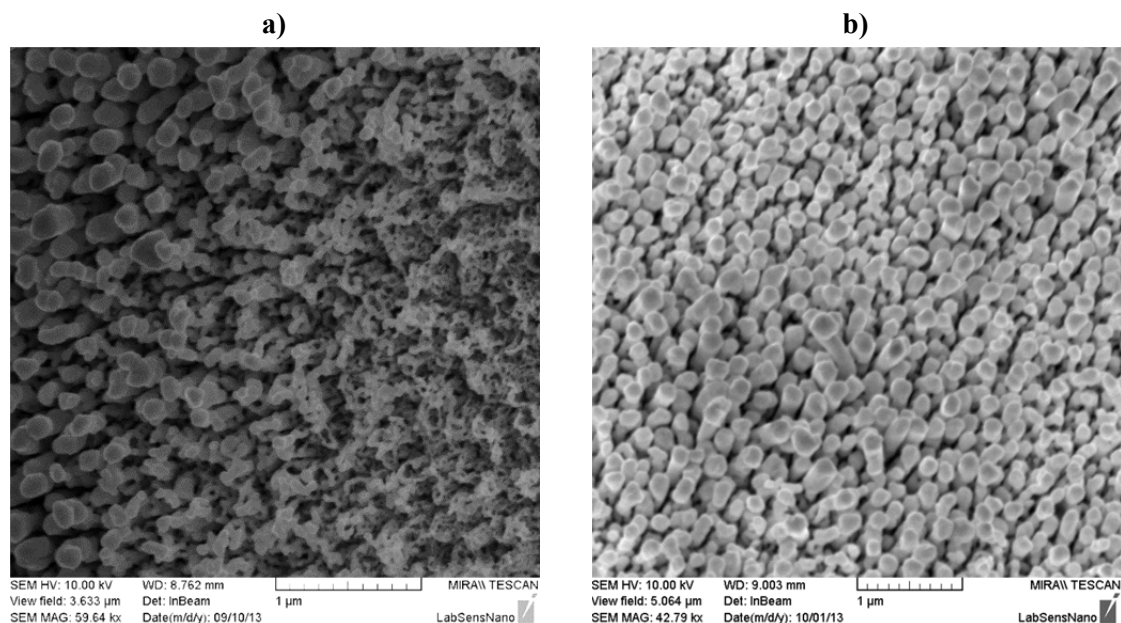
Najvyššie Au nanotyčinky viditeľné na **Obr. 5.9** sa podarili vyrobiť pri použití konštantného prúdu s prúdovou hustotou  $10,2 \text{ mA/cm}^2$  po dobu 900 s. Ich výška sa pohybovala od 1 do  $3 \text{ }\mu\text{m}$ , miestami až do  $4 \text{ }\mu\text{m}$ .



**Obr. 5.9:** Au nanotyčinky vyrobené použitím konštantného prúdu s prúdovou hustotou  $10,2 \text{ mA/cm}^2$  po dobu 900 s vysoké  $1\text{--}4 \text{ }\mu\text{m}$ , nasnímané pomocou SEM mikroskopu.

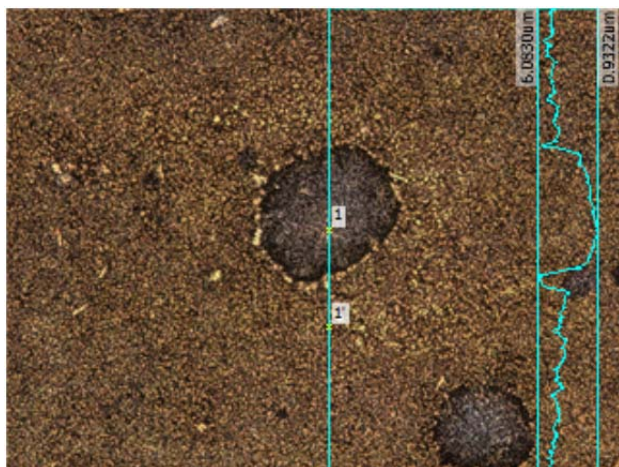
Vzorky, kde bol priložený prúd s prúdovou hustotou  $15,3 \text{ mA/cm}^2$  po dobu 400 s, resp. 600 s ukázali závislosť výšky nadeponovaných nanotyčínok na dobe depozície, keďže pri pokuse s dlhšou dobou depozície sú nadeponované nanotyčinky vyššie. Porovnanie týchto vzoriek je vidieť na **Obr. 5.10**.





**Obr. 5.10:** SEM snímky: a) Au nanoštruktúry deponované 400 s - zárodoky nanotyčíniek; b) Au nanoštruktúry deponované 600 s - nanotyčinky.

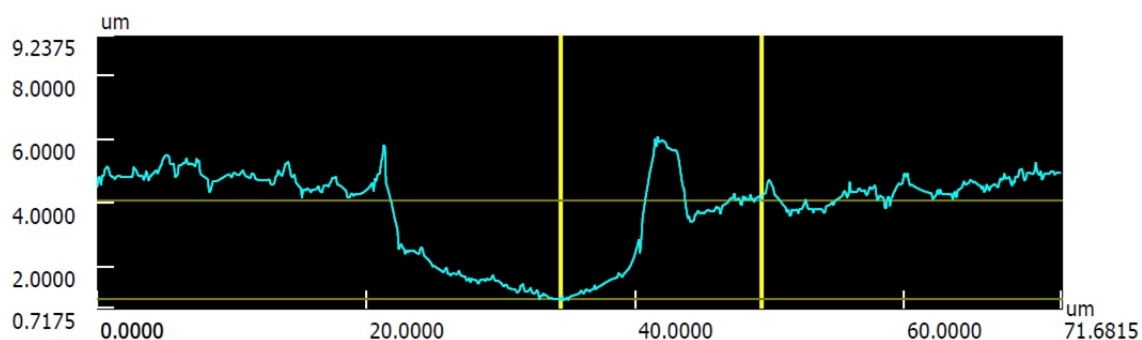
Výška zlatých nanotyčíniek bola zmeraná aj pomocou 3D skenovacieho laserového mikroskopu. Meranie profilu časti vzorky je vidno na **Obr. 5.11**.



**Obr. 5.11:** Meranie profilu časti vzorky pomocou 3D skenovacieho laserového mikroskopu pri 5000-násobnom zväčšení.

Na **Obr. 5.12** je vidno, že najvyššie nanotyčinky sa vytvorili na okraji poruchy a to až do výšky 5  $\mu\text{m}$ . Priemerná výška nanotyčíniek na vzorku sa pohybuje okolo 3  $\mu\text{m}$ . Z **Obr. 5.9**, **Obr. 5.11** a z profilu na **Obr. 5.12** vyplýva, že na vzorkách sa nachádzajú miesta s nenadeponovaným zlatom. Tieto miesta vznikli kvôli poruchám v Al fólii, ktoré sa preniesli do AAO šablón a mohli vzniknúť aj ich nedostatočne opatrnou manipuláciou s týmto krehkým materiálom. Ďalšou možnosťou vysvetlenia vzniku týchto miest sú malé plochy v AAO šablónach so slepými uzatvorenými pórmí, kadiaľ sa elektrolyt nedostane na povrch zlatej vrstvy, nevznikne tam elektrický obvod a zlato

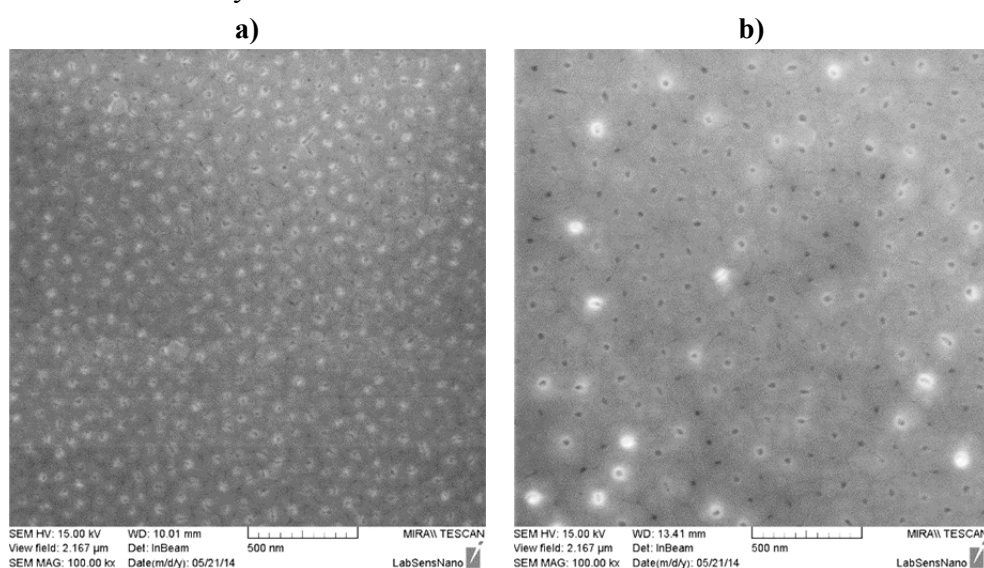
sa nevydeponuje. Vďaka týmto miestam je možné spoľahlivo zmerať výšku nanotyčínok aj bez zničenia vzorky, tj. vzorku pred analýzou nie je potrebné rozlomiť.



**Obr. 5.12:** Profil zmeraný na časti vzorky s nanotyčkami nadeponovanými cez Whatmanov anodisk (komerčná AAO šablóna s pórmi o priemeroch 100 nm).

## 5.2 Nanoštruktúry vyrobené na pevnom substráte

Na kremíkovom waferi modifikovanom vrstvami Ti, W a Al boli vyrobené nanotyčinky dlhé 150–390 nm a ich priemery boli 40–70 nm. Priemery nanopórov na vzorkách vyrobených anodizačným napätím 40 V sú 40–50 nm a ich vzájomné vzdialenosti sa pohybujú v rozmedzí 80–90 nm. Na vzorkách vyrobených anodizačným napätím 75 V sa nachádzajú póry o priemeroch 50–70 nm a ich vzájomné vzdialenosti sú 145–165 nm. Tieto dva druhy AAO šablón sú zobrazené na **Obr. 5.13**.

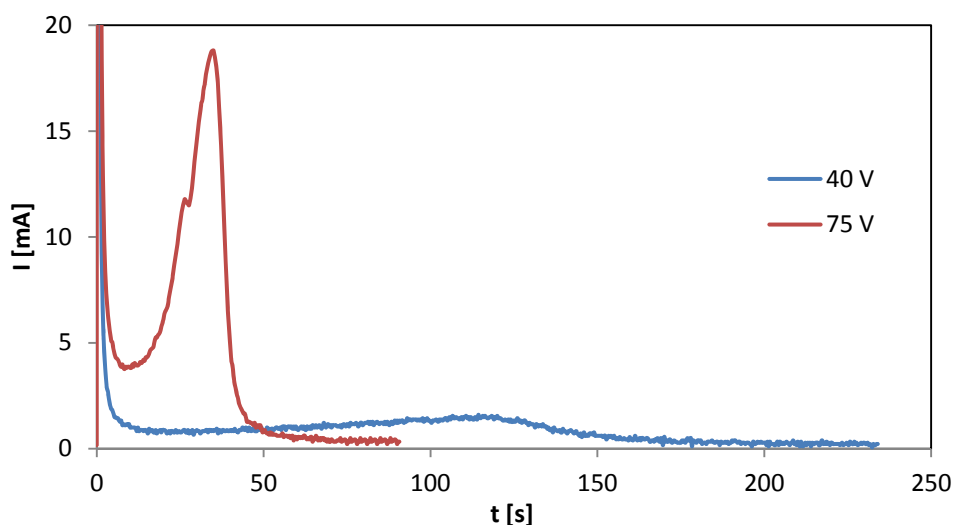


**Obr. 5.13:** SEM snímky AAO šablón vyrobených pri anodizačnom napätí: a) 40 V, b) 75 V.

Na **Obr. 5.14** je zobrazený priebeh anodizačného prúdu pri oboch použitých napätiach pri anodizácii vzorky s hrúbkou Al 400 nm. Z priebehu anodizačného prúdu je vidieť, že naparená vrstva Al je čistá a bez porúch, keďže na dlhšom priebehu pre napätie 40 V nie sú žiadne prudké výkyvy a skoky v charakteristike, ktoré by boli spôsobené poruchami a nečistotami v Al vrstve. Z priebehu pre 75 V sa toto nedá dobre



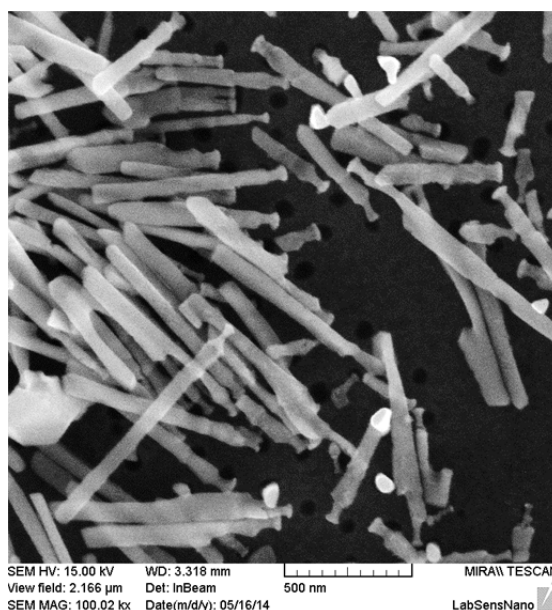
vyčítať, pretože Al vrstva stihla preanodizovať pomerne rýchlo a nestihla sa vytvoriť dostatočne dlhá závislosť.



**Obr. 5.14:** Anodizačné krivky pre rôzne napätia pri výrobe AAO šablón z tenkej vrstvy Al.

Na predchádzajúcom grafe je zreteľne viditeľný prepád charakteristiky v čase, keď sa preanodizovala vrstva hliníku až k wolframovej vrstve. Pre napätie 40 V to bolo po 120 s a pre napätie 75 V už po 36 s. Týmto sa jasne potvrdila závislosť, že čím vyššie napätie je použité pre anodizáciu, tým vyššia je prúdová hustota anodizačného prúdu a tým rýchlejšie hliníková vrstva preanodizuje skrz. Doba anodizácie ovplyvňuje hustotu pórov, teda čím kratšia je anodizácia, tým v AAO šablóne vzniknú redšie póry [32].

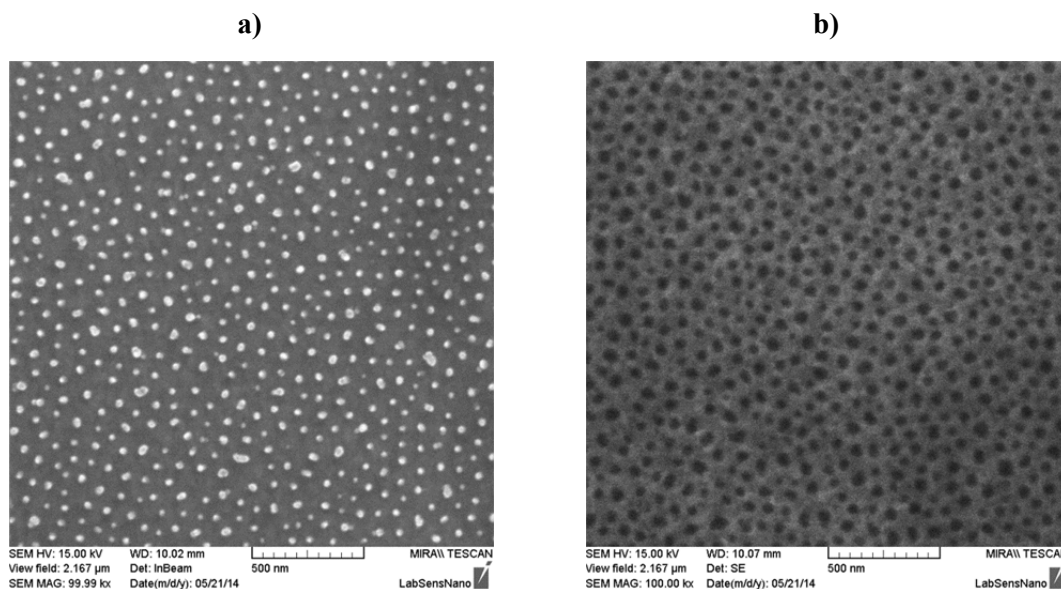
Po vyrobení AAO šablón bolo testované rozširovanie pórov 10 min v 10%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  pre stabilnejšie nanotyčinky. Bohužiaľ nastal opačný efekt (viď **Obr. 5.15**).



**Obr. 5.15:** Nestabilné tyčinky vyrobené po rozšírení pórov nad  $\text{WO}_3$  štruktúrami nasnímané na SEM.

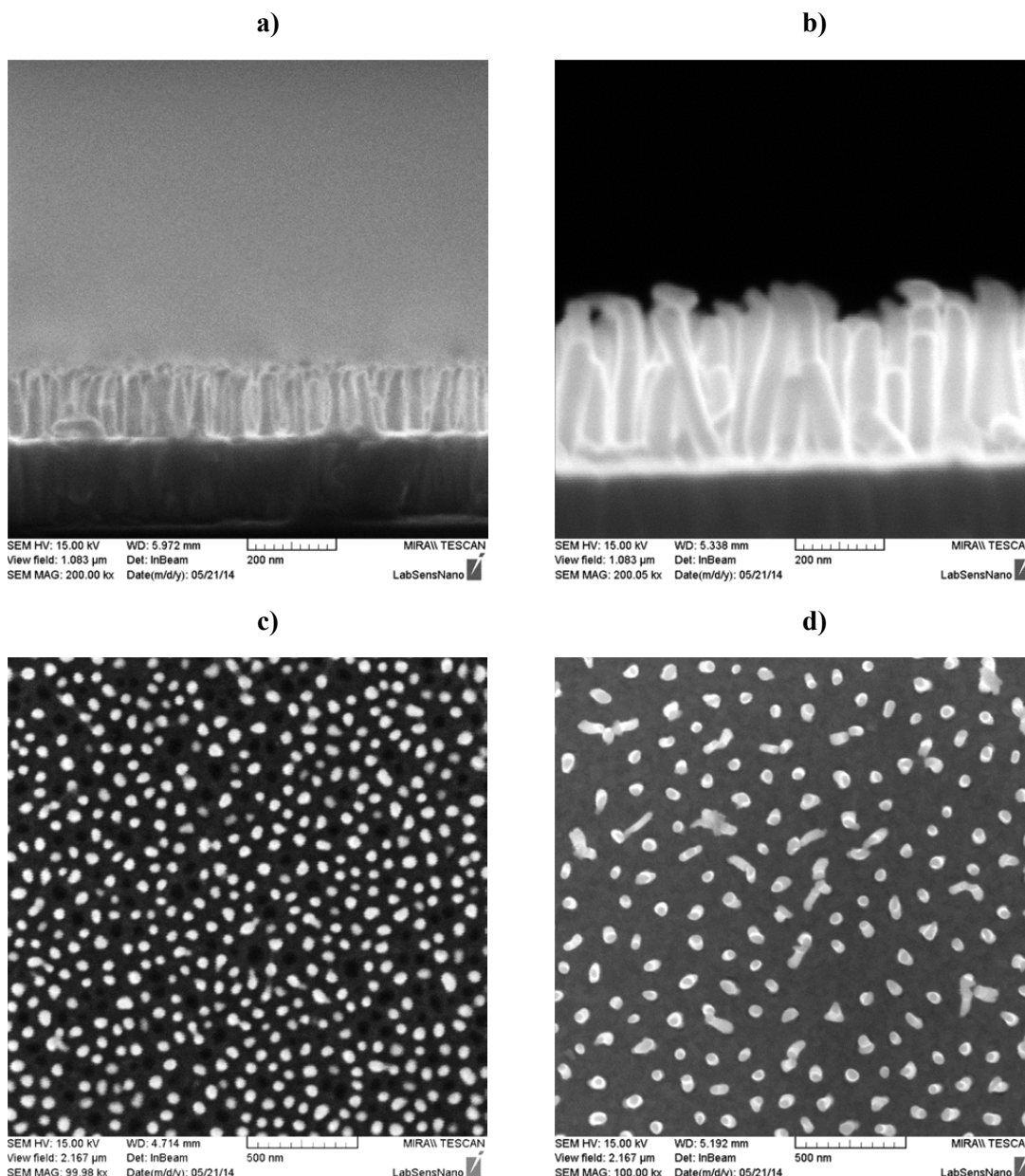
Póry boli rozširované ešte pred odleptaním  $\text{WO}_3$  štruktúr, takže priemery pórov boli zväčšené len nad týmito štruktúrami. Ich spodná časť zostala nerozšírená, a tým po nadeponovaní zlata do pórov vznikli veľmi nestabilné nanotyčinky.

Stabilnejšie nanotyčinky vyrábané pre elektrochemické merania boli pripravené pomocou AAO šablón s nerozšírenými pórmi. Po vytvorení AAO šablóny boli odleptané  $\text{WO}_3$  štruktúry. Porovnanie vzorky s  $\text{WO}_3$  štruktúrami a vzorky po odleptaní týchto nanoštruktúr je možné na **Obr. 5.16**.



**Obr. 5.16:** a) Vzorka s neodleptanými  $\text{WO}_3$  nanoštruktúrami, b) Vzorka s odleptanými  $\text{WO}_3$  nanoštruktúrami, po ktorých zostali jamky vo wolframovej vrstve slúžiace ako základne pre nanotyčinky; nasnímané na SEM.

Po odleptaní  $\text{WO}_3$  nanoštruktúr bolo do pripravených AAO šablón nadeponované zlato postupom popísaným v **kapitole 4.3**. Depozíciou zlata do dvoch typov pripravených AAO šablón boli vytvorené dva typy nanoštruktúrovaných elektród (**Obr. 5.17**). Zlato bolo do oboch typov AAO šablón deponované za rovnakých podmienok, a to pomocou konštantného prúdu o prúdovej hustote  $5,1 \text{ mA/cm}^2$  po dobu 15 s. Do šablóny s hustejšími pórmi (vzájomné vzdialenosti 80–90 nm) boli nadeponované nanotyčinky dlhé približne 170 nm o priemeroch v rozmedzí 50–60 nm, ako je vidieť na **Obr. 5.17 a), c)**. V šablóne s redšími pórmi (vzájomné vzdialenosti 145–165 nm) vznikli nanotyčinky s priermi 60–70 nm dlhé približne 350–390 nm vid'. **Obr. 5.17 b), d)**.

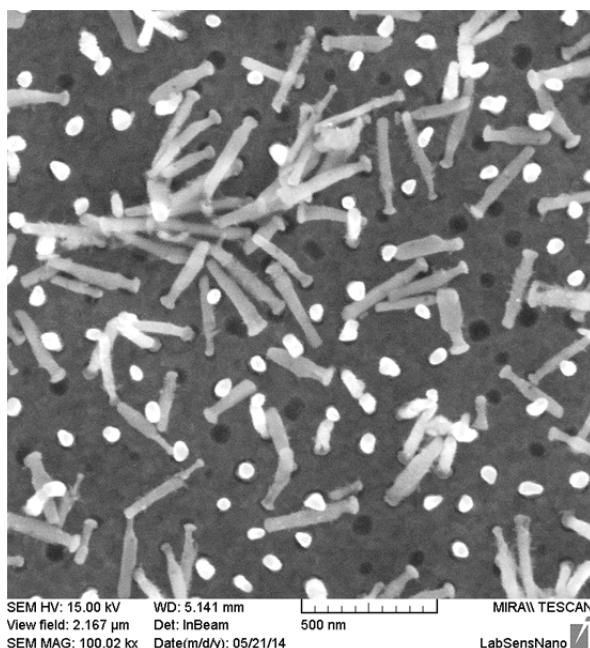


**Obr. 5.17: SEM snímky: a) cross-section snímok zlatých nanotyčínok vytvorených pomocou AAO šablóny pripravenej depozičným napätím 40 V, b) cross-section snímok zlatých nanotyčínok vytvorených pomocou AAO šablóny pripravenej depozičným napätím 75 V, c) pohľad zhora na zlaté nanotyčinky vytvorené pomocou AAO šablóny pripravenej depozičným napätím 40 V, d) pohľad zhora na zlaté nanotyčinky vytvorené pomocou AAO šablóny pripravenej depozičným napätím 75 V.**

Na vzorke s nanotyčkami dlhými približne 370–390 nm sú tieto už menej stabilné a veľká časť z nich je popadaných, ako je zobrazené na **Obr. 5.18**. Ako je možné vidieť, dochádza k ich úplnému vyvráteniu zo základne vytvorenej po odleptaní  $\text{WO}_3$  nanoštruktúr.

Stabilita nanotyčínok súvisí s pomerom ich dĺžky a priemeru. Čím je tento pomer väčší, tým sú nanotyčinky nestabilnejšie, tzn. dochádza k ich úplnému vyvráteniu, prípadne vytvoreniu zväzkov. Nižšie tyčinky, ktorých pomer dĺžky k

priemeru je rovný približne 3, sú stabilné na celej ploche vyrobenej nanoštruktúrovanej elektródy. Vyššie tyčinky s pomerom dĺžky k priemeru približne 6 sú už nestabilné takmer na celej ploche vyrobenej elektródy. Je teda dôležité nájsť optimálne podmienky pre vytvorenie stabilných nanotyčínok s pomerom dĺžky k priemeru menším ako 6.



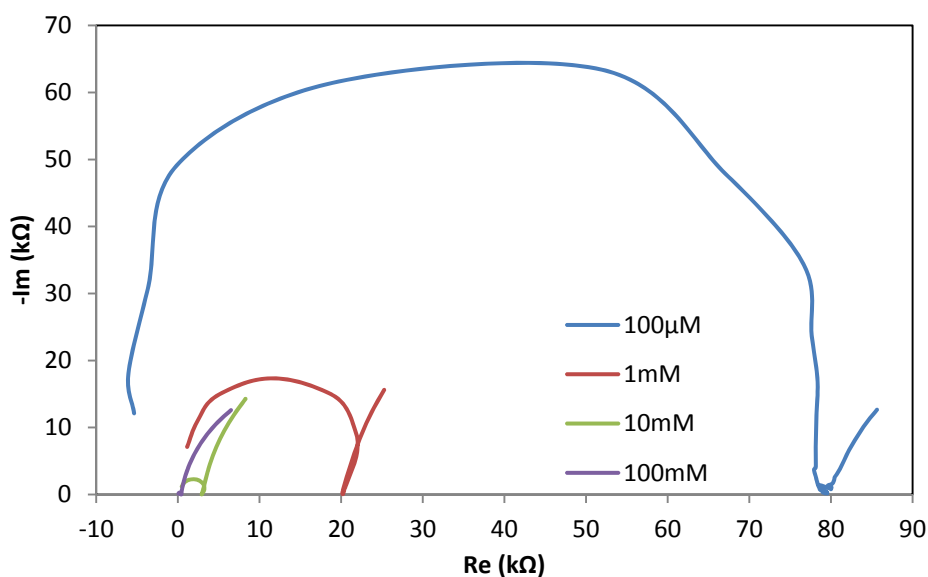
Obr. 5.18: Nestabilné nanotyčinky dlhé 370–390 nm o priemeroch 60–70 nm nasnímané pomocou SEM mikroskopu.

### 5.3 Elektrochemická charakterizácia vyrobených nanoštruktúrovaných elektród

#### 5.3.1 Elektrochemická impedančná spektroskopia

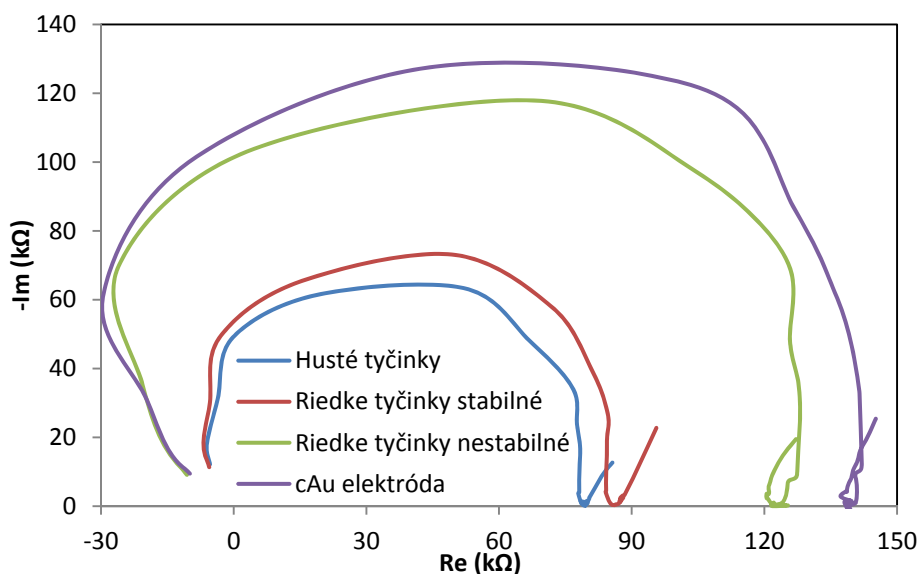
Touto metódou bolo premeraných sedem rôznych elektród v meracom roztoku  $K_2SO_4$  so štyrmi rôznymi koncentráciami (100  $\mu M$ , 1 mM, 10 mM a 100 mM). Pre meranie boli využité tri elektródy s hustejšími a nižšími zlatými nanotyčinkami, tri elektródy s dlhšími a redšími nanotyčinkami, z ktorých bola jedna s nestabilnými a popadanými nanotyčinkami, a jedna hladká tlačaná cermetová zlatá elektróda (v grafoch značená ako cAu), tj. bez modifikácie nanoštruktúrami.

Na **Obr. 5.19** sú zobrazené Nyquistove diagramy pre meranie impedancie elektródy s hustými nanotyčinkami pre všetky testované koncentrácie meracieho roztoku. Čím vyššia koncentrácia roztoku bola použitá, tým menšia bola polkruhová časť Nyquistovho diagramu. Táto časť predstavuje prenos náboja cez dvojvrstvu elektróda - elektrolyt. Čím je polkruh menší, tým je prenos náboja rýchlejší. Merací roztok s vyššími koncentráciami obsahuje viac nosičov náboja, a teda aj jeho prenos cez dvojvrstvu tu prebieha rýchlejšie.



**Obr. 5.19** Nyquistove diagramy priebehu impedancie elektród s hustými nanotyčkami pre rôzne koncentrácie roztoku síranu draselného.

Na **Obr. 5.20** sú zobrazené Nyquistove diagramy pre meranie impedancie elektród v meracom roztoku  $K_2SO_4$  o koncentrácii  $100 \mu M$ . Impedancie elektród s hustými tyčkami a redšími stabilnými tyčkami sú podobné, tak isto ako aj impedancie zlatej nemodifikovanej elektródy a elektródy s riedkymi nestabilnými popadanými tyčkami.



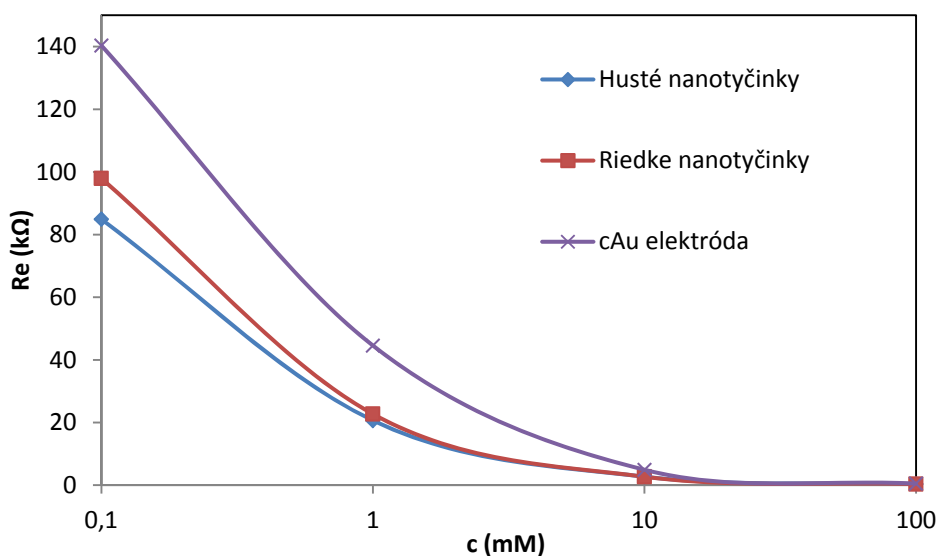
**Obr. 5.20:** Nyquistov diagram priebehu impedancie elektród v  $100 \mu M$  roztoku  $K_2SO_4$ .

Tento jav je možné vysvetliť tým, že elektródy modifikované hustejšími, ale nižšími nanoštruktúrami majú len o niečo väčšiu elektroaktívnu plochu ako elektródy modifikované stabilnými, asi dvakrát redšími, ale približne dvakrát vyššími nanotyčkami. Podobný jav nastáva u elektródy nemodifikovanej nanotyčkami a elektródy s nestabilnými popadanými nanotyčkami, keďže táto elektróda je plochejšia

ako elektróda so stabilnými nanotyčkami, má nižšiu elektroaktívnu plochu, a tým pádom aj vyššiu impedanciu.

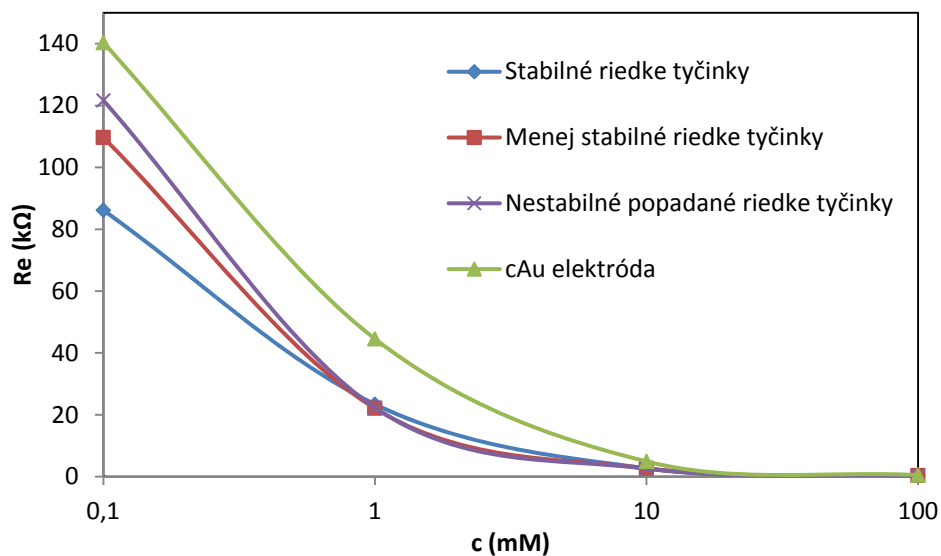
Z grafu na **Obr. 5.20** je ďalej zrejmé, že u elektród so stabilnými nanotyčkami prebieha prenos náboja z roztoku rýchlejšie, ako u plochej elektródy alebo u elektródy s nestabilnými nanotyčkami. Toto je dané väčšou elektroaktívnou plochou nanoštruktúrovaných elektród, ktorú zabezpečujú práve nanoštruktúry.

Na **Obr. 5.21** je zobrazená závislosť veľkosti reálnej zložky impedancie v lokálnom maxime impedančného priebehu na koncentrácii meracieho roztoku pre rôzne typy elektród. V tomto bode dochádza k prechodu medzi vplyvom prenosu náboja cez dvojvrstvu elektróda - elektrolyt a vplyvom difúzie iónov cez túto dvojvrstvu. Na tomto grafe je opäť vidieť, že čím redšie sú nanoštruktúry na elektródach, tým sa ich impedancia viac blíži k elektróde nemodifikovanej nanoštruktúrami, takže k zníženiu impedancie dochádza vďaka zvýšeniu elektroaktívnej plochy elektród nanoštruktúrami.



**Obr. 5.21:** Porovnanie závislosti veľkosti reálnej zložky impedancie v lokálnom maxime impedančného priebehu na koncentrácii meracieho roztoku pre rôzne typy elektród.

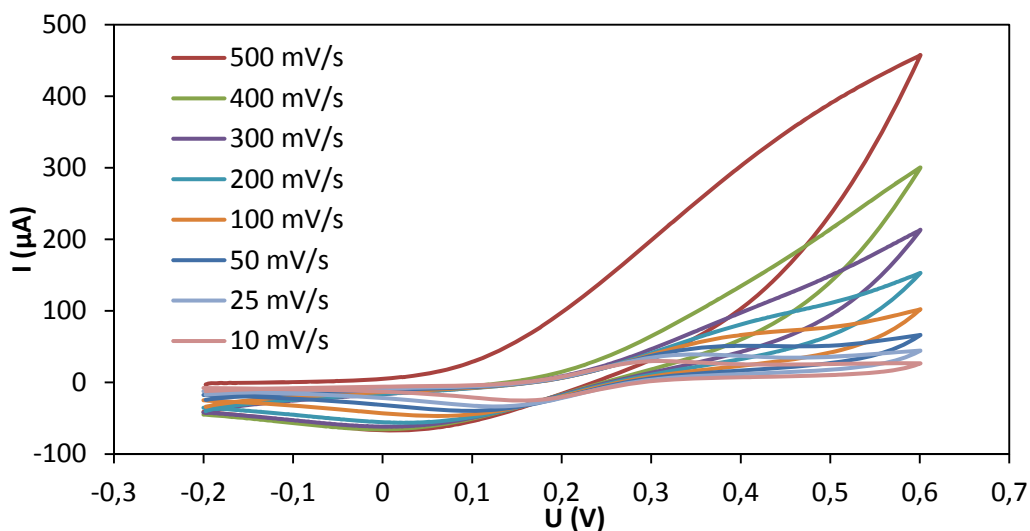
Graf na **Obr. 5.22** zobrazuje porovnanie veľkosti reálnej zložky impedancie v lokálnom maxime impedančného priebehu pre elektródy s riedkymi tyčkami v závislosti na koncentrácii meracieho roztoku. Čím sú nanotyčky menej stabilné, tým je ich viac popadaných a elektroaktívna plocha elektródy sa znižuje. Zmenšovaním elektroaktívnej plochy elektródy sa opäť zvyšuje veľkosť jej impedancie.



Obr. 5.22: Porovnanie veľkosti reálnej zložky impedancie v lokálnom maxime impedančného priebehu pre elektródy len s riedkymi tyčkami v závislosti na koncentrácii meracieho roztoku.

### 5.3.2 Cyklická voltametria

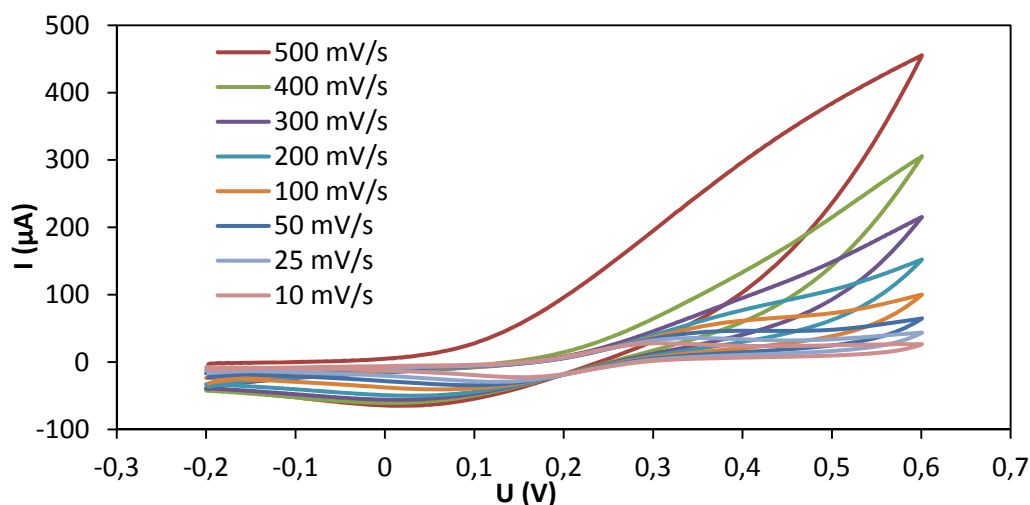
Pre cyklickú voltametriu bol použitý merací roztok 0,1 M KCl s prídavkom  $K_3[Fe(CN)_6]$  o koncentrácii 2,5 mM. Jedná sa o reverzibilný systém, z ktorého je možné určovať elektroaktívnu plochu elektród. Meranie prebiehalo na rozsahu potenciálov -0,2–0,6 V pri skenovacích rýchlostiach 500, 400, 300, 200, 100, 50, 25 a 10 mV/s. Na **Obr. 5.23**, **Obr. 5.24** a **Obr. 5.25** sú zobrazené cyklické voltamogramy pre tri druhy meraných elektród a pre všetky merané skenovacie rýchlosti.



Obr. 5.23: Cyklické voltamogramy merania elektródy modifikovanej hustými nanotyčkami.

Pred samotným meraním boli elektródy prečistené v roztoku 0,1 M KCl desiatimi cyklami voltametrie pri skenovacej rýchlosti 50 mV/s. Meraných bolo sedem elektród, z ktorých boli tri modifikované hustými nanotyčkami, tri modifikované riedkymi

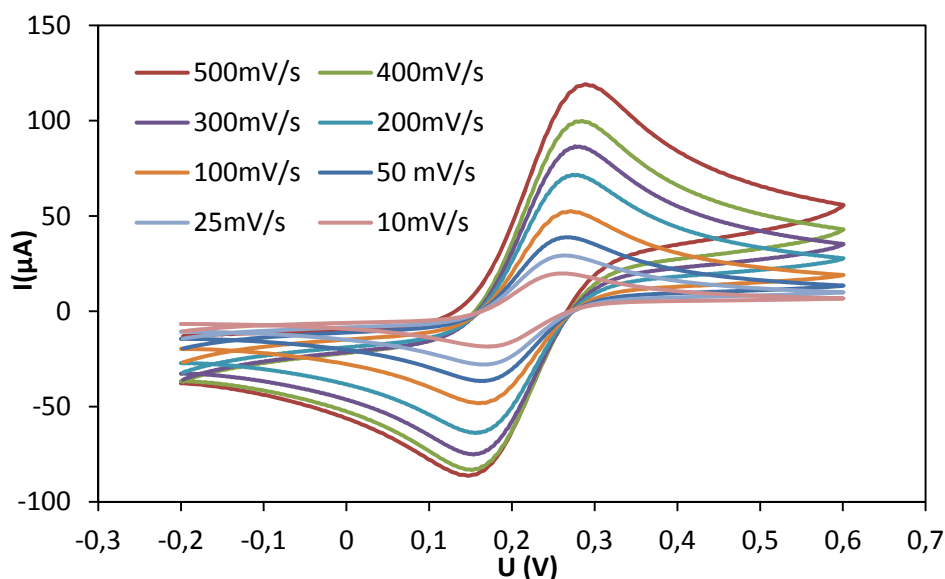
stabilnými nanotyčinkami a jedna bola cermetová zlatá elektróda nemodifikovaná nanoštruktúrami.



Obr. 5.24: Cyklické voltamogramy merania elektródy modifikovanej riedkymi nanotyčinkami

Elektródy s nanoštruktúrovaným povrchom (**Obr. 5.23 a 5.24**) sa v meranom systéme chovajú kvázi reverzibilne, ale blížia sa k ireverzibilnému systému. Nemôžu byť zaradené do reverzibilného systému, pretože nespĺňajú podmienku maximálnej vzdialenosti prúdových pík ( $59 \text{ mV}$ ), píky sú nevýrazné a pri vyšších rýchlostiach zmeny napätia úplne miznú. Priemerná vzdialenosť katodického a anodického píku pri meraných rýchlostiach zmeny napätia je  $316 \text{ mV}$ .

Kvázi reverzibilný systém je možné podľa cyklických voltamogramov spoznať podľa vzájomnej vzdialenosti prúdových pík (viac ako  $59 \text{ mV}$ ), a tiež podľa toho, že sú nevýrazné a so zväčšujúcou sa rýchlosťou zmeny meracieho napätia sa vzdiaľujú.

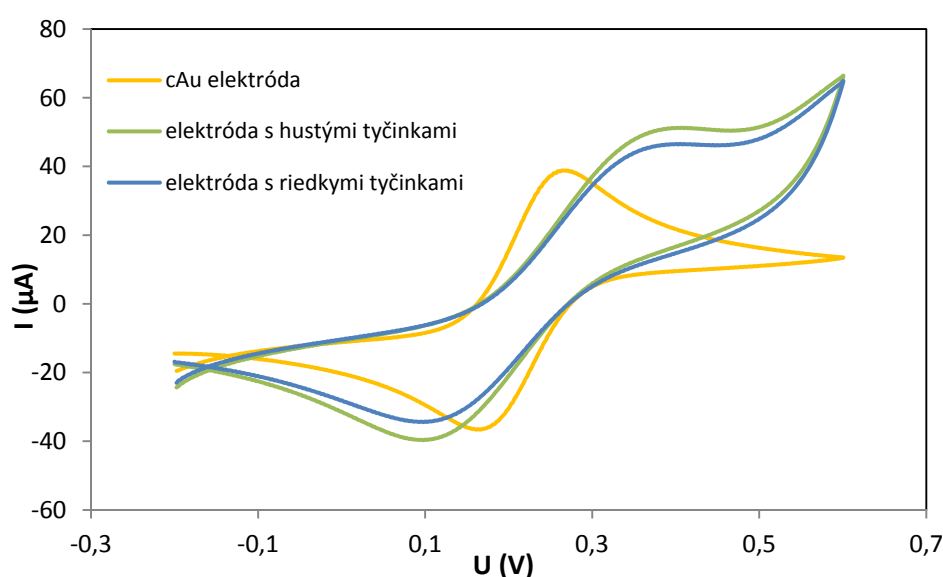


Obr. 5.25: Cyklické voltamogramy merania nemodifikovanej cermetovej zlatej elektródy.



Systém s plochou cermetovou zlatou elektródou sa chová kvázi reverzibilne a blíži sa k reverzibilnému systému. V takomto systéme sú výrazné prúdové píky vzdialené maximálne 59 mV, a pri zväčšení či zmenšení rýchlosti zmeny napätia sa potenciály píkov nemenia (viď. **Obr. 5.25**). Tak isto ako nanoštruktúrované elektródy, ani cermetová elektróda nespĺňa podmienku vzdialenosti prúdových píkov maximálne 59 mV, a tak nemôže byť zaradená medzi reverzibilné. Priemerná vzdialenosť katodického a anodického píku pri meraných rýchlostiach zmeny napätia je 105 mV.

V grafe na **Obr. 5.26** je zobrazené porovnanie cyklických voltamogramov všetkých troch typov charakterizovaných elektród. Je tu možné pozorovať rozdiel medzi reverzibilným systémom pri použití plochej cAu elektródy a kvázi reverzibilným systémom s nanoštruktúrovanými elektródami.



**Obr. 5.26:** porovnanie cyklických voltamogramov troch typov charakterizovaných elektród.

Po odčítaní veľkostí anodických a katodických pík z grafov pri štyroch skenovacích rýchlostiach (100, 50, 25 a 10 mA/s) bolo možné dosadením týchto hodnôt do Randles-Ševčíkovej rovnice vypočítať elektroaktívnu plochu elektród. Kvôli absencii pík u nanoštruktúrovaných elektród pri skenovacích rýchlostiach nad 100 mV/s (ako je viditeľné na **Obr. 5.23** a **5.23**), tieto rýchlosti neboli zvolené pre analýzu.

Výsledná elektroaktívna plocha pre každý druh elektród bola získaná z priemeru elektroaktívnych plôch vypočítaných pomocou anodických a katodických pík jednotlivých elektród pri každej skenovacej rýchlosti. Difúzny koeficient pre 0,1 M KCl je pre jej redukovanú formu, pri ktorej sa prejavuje katodický pík,  $6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  a pre jej oxidovanú formu, pri ktorej sa prejavuje anodický pík,  $7,62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ .

**Tabuľka 3:** Parametre pre výpočet elektroaktívnej plochy elektródy:

$D_k$	$6,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$
$D_a$	$7,62 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$

<b>v</b>	0,025 V/s
<b>n</b>	1
<b>c</b>	2,5 mM/dm <sup>3</sup> = 0,0000025 M/cm <sup>3</sup>
<b>I<sub>k</sub></b>	4,27.10 <sup>-5</sup> A
<b>I<sub>a</sub></b>	3,32.10 <sup>-5</sup> A

Po dosadení do rovnice (3.5) dostávame nasledujúce vzťahy pre výpočet elektroaktívnej plochy elektródy z výšky katodického a anodického píku:

$$A_K = \frac{4,27 \cdot 10^{-5}}{2,687 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{1} \cdot \sqrt{6,5 \cdot 10^{-6}} \cdot \sqrt{0,025 \cdot 2,5 \cdot 10^{-6}}} = 0,1114 \quad (5.1)$$

$$A_A = \frac{3,32 \cdot 10^{-5}}{2,687 \cdot 10^5 \cdot \sqrt{1} \cdot \sqrt{7,62 \cdot 10^{-6}} \cdot \sqrt{0,025 \cdot 2,5 \cdot 10^{-6}}} = 0,0957 \quad (5.2)$$

Vypočítané priemerné elektroaktívne plochy všetkých typov testovaných elektród sumarizuje **Tabuľka 4**.

**Tabuľka 4:** Zhrnutie vypočítaných priemerných elektroaktívnych plôch testovaných elektród

Typ testovanej elektródy	Elektroaktívna plocha elektród [mm <sup>2</sup> ]
cAu elektróda	8,04
elektróda modifikovaná hustými tyčinkami	9,25
elektróda modifikovaná riedkymi tyčinkami	9,04

Testované elektródy boli kruhového tvaru o priemere 3 mm, čomu zodpovedá plocha 7,06 mm<sup>2</sup>. Väčšia výsledná plocha na cAu elektróde nemodifikovanej nanotyčinkami je spôsobená tým, že nie je dokonale hladká, ale vyskytujú sa na nej určité nerovnosti. Elektroaktívna plocha elektród modifikovaných nanotyčinkami je väčšia približne o 15 %, čo spôsobili práve nanotyčinky. Bol očakávaný väčší rozdiel týchto plôch. Rozdiel len 15 % je možné vysvetliť tým, že elektrochemicky deponované zlato má k povrchu veľmi malú adhéziu a postupným meraním (aj pri elektrochemickom čistení elektródy) sa nadeponované nanotyčinky uvoľňovali a elektroaktívna plocha sa týmto znižovala.

## Záver

Cieľom tejto diplomovej práce bolo pripraviť a charakterizovať nanoštruktúrované elektródy vhodné na použitie v elektrochemických senzoroach. Práca je zameraná na prípravu zlatých nanoštruktúr metódou galvanickej depozície zlata cez vopred pripravenú nanoporéznu šablónu.

V teoretickej časti práce bola popísaná obecná problematika výroby nanoštruktúr a nanoštruktúrovaných povrchov z rôznych polovodivých a kovových materiálov. Hlavný dôraz bol kladený na prípravu nanoporéznych šablón z oxidu hlinitého anodickou oxidáciou hliníka a na elektrochemickú depozíciu kovov do takto pripravenej šablóny. Ďalej bol popísaný princíp metód použitých na charakterizáciu nanoštruktúrovaných povrchov, medzi ktoré patria charakterizácia rozmerov nanoštruktúr a topológie nanoštruktúrovaného povrchu skenovacím elektrónovým mikroskopom a 3D skenovacím laserovým mikroskopom. Pretože ciele práce zahŕňajú využitie nanoštruktúrovaných povrchov ako elektród, bolo dôležité zmieniť možnosti ich elektrochemickej charakterizácie pomocou elektrochemickej impedančnej spektroskopie a cyklickej voltametrie.

V praktickej časti práce boli testované dva prístupy k výrobe nanoštruktúrovaných elektród. Cieľom prvého prístupu bolo vyrobiť elektródu modifikovanú dlhými zlatými nanodrôťmi o priemeroch približne 100 nm. Toto malo byť docielené depozíciou zlata do pripravenej AAO šablóny z Al fólie hrubej 50  $\mu\text{m}$ . Vyskytlo sa viacero komplikácií kvôli drsnému povrchu Al fólie pri výrobe AAO šablóny, lepeniu pripravenej krehkej vzorky na pevný podklad pomocou PMMA, a tiež kvôli krehkosti a praskaniu AAO šablón pri depozícii zlata, ktoré znemožňovali reprodukovateľnú prípravu elektród modifikovaných zlatými nanodrôťmi. Prvé dva spomenuté problémy sa podarilo vyriešiť vhodnými úpravami výrobného procesu. Toto je komplexne popísané v **kapitole 4.2**. Posledný problém sa z časových dôvodov vyriešiť nepodarilo, a tak bolo vyrobených len málo nanoštruktúrovaných vzoriek, ktorých počet nestačil na kvalitnú elektrochemickú analýzu. Tieto vzorky boli charakterizované len pomocou SEM mikroskopu a 3D skenovacieho laserového mikroskopu. Výsledky z tejto analýzy sú uvedené v **kapitole 5.1**. Prvá použitá metóda sa ukazuje ako sľubná pre výrobu elektród modifikovaných dlhými kovovými nanodrôťmi. Po ďalšej analýze a úpravách výrobného procesu by malo byť možné takéto elektródy vyrábať reprodukovateľne.

Druhým testovaným spôsobom výroby nanoštruktúrovaných elektród boli reprodukovateľne pripravené dva typy elektród modifikovaných zlatými nanotyčinkami, ktoré sú podrobne charakterizované v **kapitole 5.2** a **5.3**. Nanotyčinky mali priemery 40–70 nm a boli dlhé 170 nm, resp. 350–390 nm so vzájomnou vzdialenosťou stredov nanotyčínok 80–90 nm, resp. 145–165 nm. Každá fáza výroby týchto elektród bola podrobne charakterizovaná a zaznamenaná SEM mikroskopom. Touto analýzou bola zistená závislosť stability nanotyčínok na pomere ich dĺžky a priemeru. Čím väčší je

tento pomer, tým sú tyčinky náchylnejšie na spadnutie, a teda nestabilnejšie. Pri hodnote pomeru 3 sú nanotyčinky stabilné, nepadajú ani nevytvárajú zväzky. Na vzorkách s hodnotou tohto pomeru 6 boli nanotyčinky už veľmi nestabilné.

Elektródy boli ďalej charakterizované elektrochemickou imedančnou spektroskopiou, kde bola zistená závislosť impedancie elektródy a rýchlosti prenosu náboja cez dvojvrstvu elektróda – elektrolyt (síran draselný) na množstve stabilných nanotyčínok. Elektrody modifikované stabilnými nanotyčinkami vykazovali nižšie hodnoty impedancie a vyššie rýchlosti prenosu náboja, ako elektrody s popadanými nestabilnými nanotyčinkami, ktorých hodnoty impedancie, aj rýchlosti prenosu náboja sa blížili k impedancii plochej cermetovej zlatej elektródy. Oba druhy vyrobených elektród so stabilnými nanotyčinkami vykazovali podobné hodnoty impedancie, čo je dané podobnou veľkosťou elektroaktívnej plochy týchto elektród.

Elektroaktívna plocha elektród bola zistená z merania cyklickej voltametrie dvoch typov vyrobených nanoštruktúrovaných elektród a porovnaná s plochou hladkej cermetovej zlatej elektródy. Po odčítaní hodnôt anodických a katodických prúdových pík a dosadení do upravenej Randles-Ševčíkovej rovnice boli vypočítané elektroaktívne plochy elektród. Elektrody s približne dvakrát hustejšími a kratšími nanotyčinkami majú porovnateľnú elektroaktívnu plochu s elektródami s redšími, ale vyššími nanotyčinkami. Elektroaktívna plocha elektród s nestabilnými a popadanými nanotyčinkami sa blíži k elektroaktívnej ploche hladkej elektródy.

Výsledky elektrochemických meraní s vyrobenými elektródami je možné porovnať s meraniami uskutočnenými vo výskumoch uvedených v **kapitolách 3.3 a 3.4**. V tejto diplomovej práci tak isto ako aj v uvedených výskumoch vykazovali elektrody podobné priebehy Nyquistovich diagramov a cyklických voltamogramov. Nanoštruktúrované elektrody majú nižšiu impedanciu ako ploché elektrody a vyššie prúdové píky v cyklických voltamogramoch. Použitím takýchto elektród v elektrochemických senzoroch je teda v porovnaní so senzormi používajúcimi ploché elektrody možné dosiahnuť ich lepšiu citlivosť, odozvu a nižší prah detekcie látok v meraných roztokoch.

Ďalšie výskumy v tejto oblasti by sa mohli orientovať na modifikáciu nanoštruktúrovaných elektród rôznymi biomolekulami, vďaka čomu je možné vytvoriť selektívne senzory na snímanie konkrétnych biomolekúl. Takáto modifikácia nanoštruktúrovaných elektród v elektrochemických senzoroch dokáže zaistiť aj odstránenie rušenia senzorov látkami, na ktorých snímanie nie sú prioritne určené (kyselina močová, kyselina askorbová), ako sa to podarilo v nedávno uverejnenom výskume selektívneho senzoru glukózy [49].

## Zoznam použitých symbolov a skratiek

$(\text{COOH})_2$	kyselina šťaveľová
AAO	anodizovaný oxid hliníka (z angl. anodized aluminium oxide)
Al	hliník
$\text{Al}_2\text{O}_3$	oxid hlinitý
$\text{CrO}_3$	oxid chrómový
Cu	meď
$\text{CuCl}_2$	chlorid meďnatý
CVD	chemická depozícia z plynnej fázy (z angl. chemical vapour deposition)
EIS	elektrochemická impedančná spektroskopia
$\text{H}_3\text{BO}_3$	kyselina boritá
$\text{H}_3\text{PO}_4$	kyselina fosforečná
HCl	kyselina chlorovodíková
HF	kyselina fluorovodíková
$\text{HNO}_3$	kyselina dusičná
$\text{K}[\text{Au}(\text{CN})_2]$	dikyanozlatnan draselný
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	hexakynoželezitan draselný
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	hexakynoželeznatan draselný
KCl	chlorid draselný
KOH	hydroxid draselný
MBE	epitaxia z molekulárnych zväzkov (z angl. molecular beam epitaxy)
NaOH	hydroxid sodný
PMMA	polymethylmethakrylát
PVD	fyzikálna depozícia z plynnej fázy (z angl. physical vapour deposition)
SEM	skenovací elektrónový mikroskop
ssDNA	jednoreťazcová DNA (z angl. single stranded)
Ti	titan
$\text{TiO}_2$	oxid titaničitý

W	wolfram
WO <sub>3</sub>	oxid wolframový

## Použitá literatura

- [1] GUSEV, A. I. Glossary of nanotechnology and related terms. [online]. [cit. 27.11. 2013]. Dostupné z: <<http://eng.thesaurus.rusnano.com/wiki/article1371>>.
- [2] RAO, C. N. R. a CHEETHAM, A. K. *Materials Science at the Nanoscale*. Nanomaterials Handbook. Taylor & Francis Group, LLC, 0-8493-2308-8.
- [3] EMARY, C. *Theory of Nanostructures* [online]. 2009 [cit. 15.11. 2013].
- [4] WELCH, C. M. a COMPTON, R. G. The use of nanoparticles in electroanalysis: a review. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 2006, sv. 384, č. 3, s. 601-619. ISSN 1618-2642.
- [5] MATTHEY, J. World Gold Council. [online]. [cit. 13.11. 2013]. Dostupné z: <<http://www.gold.org/technology/innovation/>>.
- [6] VOROZHTSOVA, M. et al. Chemical Microsensors with Ordered Nanostructures. In., 2011.
- [7] WELCH, C. M. et al. The oxidation of trivalent chromium at polycrystalline gold electrodes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, sv. 6, č. 12, s. 3153-3159. ISSN 1463-9076.
- [8] WELCH, C. M. et al. Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications. *Talanta*, 2005, sv. 65, č. 1, s. 74-80. ISSN 0039-9140.
- [9] VOROZHTSOVA, M. et al. Fabrication of Vertically Aligned Arrays of Metal Nanorods and Nanotubes by Template-Based Electrodeposition Method. In *Proceedings of the European Conference on Fracture*, Brno, Czech Republic, 2008, 2236-2243.
- [10] MAFAKHERI, E. et al. Application of artificial neural networks for prediction of coercivity of highly ordered cobalt nanowires synthesized by pulse electrodeposition. *Measurement*, 2012, sv. 45, č. 6, s. 1387-1395. ISSN 0263-2241.
- [11] MOTOYAMA, M. et al. Initial stages of electrodeposition of metal nanowires in nanoporous templates. *Electrochimica Acta*, 2007, sv. 53, č. 1, s. 205-212. ISSN 0013-4686.
- [12] ZHENG, X.-J. et al. Growth of silver nanowires by an unconventional electrodeposition without template. *Electrochemistry Communications*, 2007, sv. 9, č. 4, s. 629-632. ISSN 1388-2481.

- [13] CHIK, H. a XU, J. M. Nanometric superlattices: non-lithographic fabrication, materials, and prospects. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 2004, sv. 43, č. 4, s. 103-138. ISSN 0927796X.
- [14] SCHRÖPER, F. et al. Analyzing the electroactive surface of gold nanopillars by electrochemical methods for electrode miniaturization. *Electrochimica Acta*, 2008, sv. 53, č. 21, s. 6265-6272. ISSN 0013-4686.
- [15] BRUGGEMANN, D. et al. Nanostructured gold microelectrodes for extracellular recording from electrogenic cells. *Nanotechnology*, 2011, sv. 22, č. 26.
- [16] Dizertačná práce HRDÝ, R. *Techniky přípravy elektrod s nanostrukturovaným povrchem a jejich charakterizace*. Ústav Mikroelektroniky. Brno: Vysoké Učení Technické.
- [17] ZHOU, H. B. et al. Integration of Au Nanorods With Flexible Thin-Film Microelectrode Arrays for Improved Neural Interfaces. *Journal of microelectromechanical systems*, 2009, sv. 18, č. 1, s. 88-96.
- [18] KLOSOVA, K. a HUBÁLEK, J. Advanced electrodes with nanostructured surfaces for electrochemical microsensors. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 2008, sv. 205, č. 6, s. 1435-1438. ISSN 1862-6300.
- [19] MA, C. et al. Selective transport of single protein molecules inside gold nanotubes. *Journal of Chromatography A*, 2012, sv. 1238, č. 0, s. 11-14. ISSN 0021-9673.
- [20] HUBÁLEK, J. et al. A new tool for the post-process modification of chips by nanostructures for chemical sensing. *Procedia Chemistry*, 2009, sv. 1, č. 1, s. 36-39. ISSN 18766196.
- [21] ALLAM, N. K. et al. Bacteriorhodopsin/TiO(2) nanotube arrays hybrid system for enhanced photoelectrochemical water splitting. *Energy & Environmental science*, 2011, sv. 4, č. 8, s. 2909-2914.
- [22] SHARMA, R. et al. Development of surface engineered nanostructured photoanodes for enhanced photo electrochemical processes. In *Proceedings of the 2010 Industry Applications Society Annual Meeting*, Houston, 2010.
- [23] LIU, C.-M. et al. The dual localized surface plasmonic effects of gold nanodots and gold nanoparticles enhance the performance of bulk heterojunction polymer solar cells. *Organic Electronics*, 2013, sv. 14, č. 10, s. 2476-2483. ISSN 1566-1199.
- [24] ARREGUI, E. O. *Quantum size effectd and stability of nanostructures*. The university of the Basque Country: Leioa, 2004.



- [25] BERA, D. et al. *Phosphor Quantum Dots*. Luminescent Materials and Applications. John Wiley & Sons, Ltd, 978-0-470-05818-3.
- [26] DUBOWSKI, J. J. Quantum Semiconductor Device for Rapid Detection and Typing of Human Influenza Infections. *Conference proceedings* 2006.
- [27] JOHN, C. et al. *Template synthesis of nanoparticles in nanoporous membranes*. Nanoparticles an Nanostructured Films. Wiley-VCH Verlag GmbH,
- [28] ARUNSUNAI KUMAR, K. et al. Direct and pulse current electrodeposition of Ni–W–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings. *Ceramics International*, 2013, sv. 39, č. 3, s. 2827-2834. ISSN 0272-8842.
- [29] CREIGHTON, J. R. a HO, P. *Chemical Vapor Deposition*. ASM International, 2001.
- [30] MATTOX, D. M. *Handbook of physical vapour deposition (PVD) processing*. Westwooh, New Yersey, USA: Noyes Publications, 1998. s. ISBN 0-8155-1422-0.
- [31] Bakalárska práca DZURO, M. *Příprava nanostruktur s využitím nanoporézní masky*. Ústav Mikroelektroniky. Brno: Vysoké Učení Technické,
- [32] SULKA, G. D. Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing. In EFTEKHARI, A. *Nanostructured Materials in Electrochemistry*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, s. 1-97.
- [33] MOZALEV, A. et al. Growth of multioxide planar film with the nanoscale inner structure via anodizing Al/Ta layers on Si. *Electrochimica Acta*, 2009, sv. 54, č. 3, s. 935-945. ISSN 0013-4686.
- [34] LI, A. P., MULLER, F., BIRNER, A. Hexagonal pore arrays with a 50–420 nm interpore distance formed by self-organization. *Journal of applied physics*, 1998, sv. 84, č. 11, s. 6023-6027.
- [35] ZHANG, L. a HAN, Y. Effect of nanostructured titanium on anodization growth of self-organized TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Nanotechnology*, 2009, sv. 21.
- [36] CHEN, P. L. et al. Self-organized titanium oxide nanodot arrays by electrochemical anodization. *Applied Physics Letters*, 2003, sv. 82.
- [37] CHEN, P. L. et al. Preparation and phase transformation of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanodot arrays on sapphire substrates. *Applied Physics Letters*, 2004, sv. 84, č. 19.
- [38] MOZALEV, A. et al. Nucleation and growth of the nanostructured anodic oxides on tantalum and niobium under the porous alumina film. *Electrochimica Acta*, 2003, sv. 48, s. 3155-3170.

- [39] Diplomová práce BEDLEK, M. *Elektrochemická příprava fluorescenčního biosenzoru s vysoce uspořádaným nanostrukturovaným povrchem*. Ústav Mikroelektroniky. Brno: Vysoké Učení Technické.
- [40] GOLDSTEIN, J. I. et al. *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. New York, USA: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. ISBN 0-306-47292-9.
- [41] Katalóg *A Microscope, SEM and Roughness Gauge in a Single Unit*. 3D Laser Scanning Microscope VK-X100/X200 Series. Osaka: Keyence Corporation.
- [42] AZZARELLO, E. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy. In VOLKOV, A.G. *Plant Electrophysiology*. Springer Berlin Heidelberg, 2012, s. 205-223.
- [43] GAUCKLER. Electrochemical Impedance Spectroscopy. 2008, [cit. 20.3. 2014]. Dostupné z: <<http://www.nonmet.mat.ethz.ch/education/courses/ceramic2/EIS.ppt>>.
- [44] TATARKOVIČ, M. et al. Elektroimpedanční spektroskopie a její využití v chemické analýze. *Chemické Listy*, 2012, sv. 106, s. 1067-1074.
- [45] LASIA, A. Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. *Modern Aspects of Electrochemistry*, 1999, sv. 32, s. 143-248.
- [46] ULGUT, B. Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy. [online]. [cit. 18.4. 2014]. Dostupné z: <<http://www.gamry.com/application-notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy/>>.
- [47] KATZ, E. a WILLNER, I. Probing Biomolecular Interactions at Conductive and Semiconductive Surfaces by Impedance Spectroscopy: Routes to Impedimetric Immunosensors. In ELECTROANALYSIS. *DNA-Sensors, and Enzyme Biosensors*. 2003, sv. 15.
- [48] LIU, A.-L. et al. A sandwich-type DNA biosensor based on electrochemical co-reduction synthesis of graphene-three dimensional nanostructure gold nanocomposite films. *Analytica Chimica Acta*, 2013, sv. 767, č. 0, s. 50-58. ISSN 0003-2670.
- [49] CUI, J. et al. Integration of a highly ordered gold nanowires array with glucose oxidase for ultra-sensitive glucose detection. *Analytica Chimica Acta*, 2014, sv. 809, č. 0, s. 134-140. ISSN 0003-2670.
- [50] RAMULU, T. S. et al. Nanowires array modified electrode for enhanced electrochemical detection of nucleic acid. *Biosensors and Bioelectronics*, 2013, sv. 40, č. 1, s. 258-264. ISSN 0956-5663.

- [51] CASTELLANA, E. T. et al. Label-Free Biosensing with Lipid-Functionalized Gold Nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, sv. 133, č. 12, s. 4182-4185. ISSN 0002-7863.
- [52] SUNI, I. I. Impedance methods for electrochemical sensors using nanomaterials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2008, sv. 27, č. 7, s. 604-611. ISSN 0165-9936.
- [53] RAJ, C. N. et al. Gold nanoparticle arrays for the voltammetric sensing of dopamine. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2003, sv. 543, č. 2, s. 127-133. ISSN 1572-6657.
- [54] REN, X. et al. Amperometric glucose biosensor based on a gold nanorods/cellulose acetate composite film as immobilization matrix. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2009, sv. 72, č. 2, s. 188-192. ISSN 0927-7765.
- [55] REN, X. et al. Using gold nanorods to enhance the current response of a choline biosensor. *Electrochimica Acta*, 2009, sv. 54, č. 28, s. 7248-7253. ISSN 0013-4686.
- [56] XIONG, L. et al. The indirect electrochemical detection and quantification of DNA through its co-adsorption with anthraquinone monosulphonate on graphitic and multi-walled carbon nanotube screen printed electrodes. *Biosensors & bioelectronics*, 2011, sv. 26, č. 10, s. 4198-4203. ISSN 1873-4235
- [57] Cyklická voltametrie. [online]. [cit. 21.4. 2014]. Dostupné z: <<http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/cv>>.
- [58] Voltampérometria s lineárne premenným potenciálom a cyklická voltampérometria. [online]. [cit. 21.4. 2014]. Dostupné z: <[http://www.eurochem.cz/polavolt/obecne/zaklady/markusova/elektrochem\\_met/02/02.htm](http://www.eurochem.cz/polavolt/obecne/zaklady/markusova/elektrochem_met/02/02.htm)>.
- [59] KALVODA, R. a KŮTA, J. Moderní polarografické a voltametrické metody. *Chemické Listy*, 1980, sv. 74, s. 674-693.
- [60] LU, Y. et al. Enzyme-functionalized gold nanowires for the fabrication of biosensors. *Bioelectrochemistry*, 2007, sv. 71, č. 2, s. 211-216. ISSN 1567-5394.